

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **08-278656**

(43)Date of publication of application : **22.10.1996**

---

(51)Int.Cl.

G03G 9/08  
G03G 9/083  
G03G 15/08

---

(21)Application number : **07-093165**

(71)Applicant : **CANON INC**

(22)Date of filing : **28.03.1995**

(72)Inventor : **KUKIMOTO TSUTOMU  
URAWA MOTOO  
NOZAWA KEITA  
NISHIO YUKI  
YOSHIDA SATOSHI**

---

(30)Priority

Priority number : **07 45121**    Priority date : **10.02.1995**    Priority country : **JP**

---

## (54) TONER AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a toner excellent in transfer efficiency of a toner image, ensuring little residual toner after transfer and giving a high grade image.

CONSTITUTION: This toner consists essentially of toner particles contg. a colorant dispersed in a bonding resin and inorg. fine powder. The shape factor SF-1 of this toner measured with an image analyzer is  $\geq 110$  to 180, the shape factor SF-2 is  $\geq 110$  to 140 and the ratio (B/A) of B [ $B=(SF-2)-100$ ] to A [ $A=(SF-1)-100$ ] is  $\leq 1.0$ . The relation between the specific surface area  $S_b(m^2/cm^3)$  of this toner per unit volume measured by the BET method and the specific surface area  $S_t(m^2/cm^3)$  of this toner per unit volume calculated from the wt. average particle diameter of this toner considered to be perfectly spherical satisfy the formulae  $3.0 \leq S_b/S_t \leq 7.0$  and  $S_b \geq S_t \times 1.5 + 1.5$ .

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3372698

[Date of registration] 22.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

## \*NOTICES\*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] It is the toner which has the toner particle by which the coloring agent was distributed at least in binding resin, and non-subtlety fine particles. The value of shape factor SF-1 measured with the image-analysis equipment of this toner is  $120 \leq \text{SF-1} \leq 160$ . The value of B/A is 0.35 to 0.85 or less. shape factor SF- the ratio of the value B which the value of 2 is  $115 \leq \text{SF-2} \leq 140$  and subtracted 100 from the value of SF-2, and the value A which subtracted 100 from the value of SF-1 — The relation of the specific surface area  $S_b$  ( $\text{m}^2/\text{cm}^3$ ) per [ which was measured by the BET adsorption method of this toner ] unit volume and the specific surface area  $S_t$  per [ which computed the toner from the weighted mean particle size at the time of assuming that it is a real ball ] unit volume ( $\text{m}^2/\text{cm}^3$ ) is the following conditions.  $3.0 \leq S_b/S_t \leq 7.0$  The toner with which  $S_b \geq S_t \times 1.5 + 1.5$  are satisfied and specific surface area  $S_b$  is characterized by being 3.2–6.8 ( $\text{m}^2/\text{cm}^3$ ).

[Claim 2] The toner according to claim 1 characterized by being the magnetic toner with which this toner contains the magnetic substance 30 – the 200 mass sections to the binding resin 100 mass section.

[Claim 3] The toner according to claim 1 or 2 characterized by the non-subtlety fine particles contained in this toner being one or more sorts of non-subtlety fine particles chosen from a titania, an alumina, a silica, or its multiple oxide.

[Claim 4] The toner according to claim 1 to 3 characterized by the non-subtlety fine particles contained in this toner being that by which hydrophobing processing is carried out.

[Claim 5] The toner according to claim 4 characterized by the hydrophobing inorganic pulverized coal contained in this toner processing by silicone oil at least.

[Claim 6] It is the toner according to claim 1 to 5 characterized by for the primary particle size of these non-subtlety fine particles contained in this toner being 30nm or less, and this toner having the pulverized coal exceeding 30nm further.

[Claim 7] this — the toner according to claim 6 characterized by the pulverized coal exceeding 30nm being non-subtlety fine particles.

[Claim 8] this — the toner according to claim 6 characterized by the pulverized coal exceeding 30nm being resin pulverized coal.

[Claim 9] this — the toner according to claim 6 to 8 characterized by the pulverized coal exceeding 30nm being a globular form substantially.

[Claim 10] The toner according to claim 1 to 9 characterized by the peak by the side of low molecular weight being in the range of 3000–15000 in the molecular weight distribution measured by GPC of this toner.

[Claim 11] The toner according to claim 1 to 10 characterized by the specific surface area per [ which was measured by the BET adsorption method of this toner particle ] volume being 1.2–2.5 $\text{m}^2/\text{cm}^3$ .

[Claim 12] The toner according to claim 1 to 11 characterized by 60% pore radius in the rate curve of addition pore surface ratio of the 1nm – 100nm pore of this toner particle being 3.5nm or less.

[Claim 13] The toner according to claim 1 to 12 characterized by a toner being a toner used for the image formation approach of having the process which regulates the toner thickness on toner support with an elastic blade.

[Claim 14] The toner according to claim 1 to 13 characterized by a toner being a toner used for the image formation approach of having a contact imprint process by the equipment which has an imprint roller or an imprint belt.

[Claim 15] The development process which develops an electrostatic latent image and forms a toner image on electrostatic latent-image support, In the image formation approach using the electrophotography equipment which has the contact imprint process imprinted to up to this imprint material while contacting the imprint member by which this toner image is impressed to the electrical potential difference to imprint material This toner is a toner which has the toner particle by which the coloring agent was distributed at least in binding resin, and non-subtlety fine particles. The value of shape factor SF-1 measured with the image-analysis equipment of this toner is  $120 \leq \text{SF-1} \leq 160$ . The value of B/A is 0.35 to 0.85 or less. shape factor SF- the

ratio of the value B which the value of 2 is  $115 \leq SF-2 \leq 140$  and subtracted 100 from the value of SF-2, and the value A which subtracted 100 from the value of SF-1 — The relation of the specific surface area  $S_b$  ( $m^2/cm^3$ ) per [ which was measured by the BET adsorption method of this toner ] unit volume and the specific surface area  $S_t$  per [ which computed the toner from the weighted mean particle size at the time of assuming that it is a real ball ] unit volume ( $m^2/cm^3$ ) is the following conditions.  $3.0 \leq S_b/S_t \leq 7.0$  The image formation approach that  $S_b \geq S_t \times 1.5 + 1.5$  are satisfied and specific surface area  $S_b$  is characterized by being 3.2–6.8 ( $m^2/cm^3$ ).

[Claim 16] The image formation approach according to claim 15 characterized by being the magnetic toner with which this toner contains the magnetic substance 30 – the 200 mass sections to the binding resin 100 mass section.

[Claim 17] The image formation approach according to claim 15 or 16 characterized by the non-subtlety fine particles contained in this toner being one or more sorts of non-subtlety fine particles chosen from a titania, an alumina, a silica, or its multiple oxide.

[Claim 18] The image formation approach according to claim 15 to 17 characterized by the non-subtlety fine particles contained in this toner being that by which hydrophobing processing is carried out.

[Claim 19] The image formation approach according to claim 18 characterized by the hydrophobing inorganic pulverized coal contained in this toner processing by silicone oil at least.

[Claim 20] It is the image formation approach according to claim 15 to 19 characterized by for the primary particle size of these non-subtlety fine particles contained in this toner being 30nm or less, and this toner having the pulverized coal exceeding 30nm further.

[Claim 21] this — the image formation approach according to claim 20 characterized by the pulverized coal exceeding 30nm being non-subtlety fine particles.

[Claim 22] this — the image formation approach according to claim 20 characterized by the pulverized coal exceeding 30nm being resin pulverized coal.

[Claim 23] this — the image formation approach according to claim 20 to 22 characterized by the pulverized coal exceeding 30nm being a globular form substantially.

[Claim 24] The image formation approach according to claim 15 to 23 characterized by the peak by the side of low molecular weight being in the range of 3000–15000 in the molecular weight distribution measured by GPC of this toner.

[Claim 25] The image formation approach according to claim 15 to 24 characterized by the specific surface area per [ which was measured by the BET adsorption method of this toner particle ] volume being 1.2–2.5  $m^2/cm^3$ .

[Claim 26] The image formation approach according to claim 15 to 25 characterized by 60% pore radius in the rate curve of addition pore surface ratio of the 1nm – 100nm pore of this toner particle being 3.5nm or less.

[Claim 27] The image formation approach according to claim 15 to 26 characterized by the contact angle of the front face of this electrostatic latent-image support being 85 degrees or more.

[Claim 28] The image formation approach according to claim 27 characterized by containing the matter containing a fluorine on the front face of this electrostatic latent-image support.

[Claim 29] The image formation approach according to claim 28 characterized by the matter containing the fluorine of the front face of this electrostatic latent-image support being the pulverized coal containing a fluorine.

[Claim 30] The image formation approach according to claim 15 to 29 characterized by an imprint member being an imprint roller or an imprint belt. [Claim 31] This electrophotography equipment is the image formation approach according to claim 15 to 30 characterized by having an elastic blade for regulating the toner thickness on toner support. [Claim 32] The image formation approach according to claim 31 characterized by performing a development process, impressing an alternating electric field to toner support.

---

[Translation done.]



**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the toner and the image formation approach which are used for the record approach using a xerography, an electrostatic recording method, etc. In detail, this invention relates to the copying machine, the printer, the toner used for facsimile, and the image formation approach of making imprint on imprint material and carrying out image formation after forming a toner image on electrostatic latent-image support beforehand.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although many approaches are conventionally learned as a xerography, after generally use the photoconductivity matter, forming an electric latent image on image support (photo conductor) with various means, developing negatives with a toner, using this latent image as a visible image subsequently and imprinting a toner image to imprint material, such as paper, if needed, a toner image is established on imprint material with heat, a pressure, etc., and a duplication is obtained.

[0003] As an approach of visualizing an electric latent image, the cascade developing-negatives method, the magnetic brush developing-negatives method, the pressurization development approach, etc. are learned. Furthermore, the method of making the between on a photo conductor and a sleeve fly in electric field using the rotation sleeve which allotted the magnetic pole to the core is also used using the magnetic toner.

[0004] Like 2 component methods, since carrier particles, such as a glass bead and iron powder, are unnecessary, a 1 component development method can carry out [ a miniaturization and lightweight ]-izing of the developer itself. Furthermore, since a 2 component development method needs to keep the concentration of the toner in a carrier constant, the equipment which detects toner concentration and supplies the toner of an initial complement is required for it. Therefore, a developer becomes heavy greatly also here. Since such equipment is not needed and it can do lightly small too in a 1 component development method, it is desirable.

[0005] Moreover, as for printer equipment, that LED and a LBP printer had become the mainstream of the latest commercial scene, and were [ that ] 240,300dpi high resolution, i.e., conventionally, as a direction of technical is being set to 400,600,800dpi. Therefore, in connection with this, the high definition has been required more also for the development method. Moreover, advanced features are progressing also in the copying machine, therefore it is progressing towards digitization. Since this direction has the main approach of forming an electrostatic-charge image by laser, it is progressing in the high resolution direction too, and high resolving and a high definition development method have been required like a printer also here. For this reason, diameter-ization of a granule of a toner is progressing and the toner with a small particle size of specific particle size distribution is proposed in JP,1-112253,A, JP,1-191156,A, JP,2-214156,A, JP,2-284158,A, JP,3-181952,A, and JP,4-162048,A.

[0006] Although the toner image formed on the photo conductor at the development process is imprinted by imprint material at an imprint process, the transfer residual toner which remained on the photo conductor is cleaned at a cleaning process, and a toner is stored in a waste toner bottle. About this cleaning process, blades cleaning, fur brush cleaning, roller cleaning, etc. were used conventionally. Seen from the equipment side, since this cleaning equipment was provided, it had become a neck when equipment becoming large inevitably and aiming at miniaturization of equipment. Furthermore, from the viewpoint of ecology, a system with few waste toners is desired in the semantics called effective use of a toner, and the toner with sufficient imprint effectiveness was called for.

[0007] The toner which specified shape factor SF-1 and SF-2 in JP,61-279864,A is proposed. However, as a result of not finding any publication in this official report about an imprint and performing an example, imprint effectiveness is low and the further amelioration is required.

[0008] Furthermore, the magnetic toner conglobated according to the mechanical shock force in JP,63-235953,A

is proposed. However, imprint effectiveness is still inadequate and needs the further amelioration.

[0009] Moreover, in recent years, primary electrification and the imprint process using a photo conductor contact member are becoming in use from primary electrification and the imprint process of having used the corona discharge currently used from the former from a viewpoint of environmental protection.

[0010] For example, JP,63-149669,A and JP,2-123385,A are proposed. Although these are related with the contact electrification approach or the contact imprint approach This electrostatic latent-image support is charged uniformly, contacting electrostatic latent-image support in a conductive elastic roller, and impressing an electrical potential difference to this conductive roller. Subsequently, after passing imprint material in the meantime and imprinting the toner image on this electrostatic latent-image support to imprint material, pressing another conductive roller which impressed the electrical potential difference to this electrostatic latent-image support after obtaining a toner image according to exposure and a development process, the transfer picture has been obtained through the fixing process.

[0011] However, in the roller-transfer method which does not use such corona discharge, since an imprint member is contacted by the photo conductor through an imprint member at the time of an imprint, in case the toner image formed on the photo conductor is imprinted to imprint material, the pressure welding of the toner image is carried out, and the problem of the partial poor imprint called an omission during the so-called imprint arises (refer to drawing 5 ).

[0012] Furthermore, a physical and chemical operation of the electrostatic latent-image support front face by the discharge generated between an electrification roller and electrostatic latent-image support in a roller electrification method is large as compared with a corona-electrical-charging method. In combination with an organic photo conductor / blade cleaning, it is especially easy to produce wear resulting from photo conductor surface degradation. the problem was in the life (direct electrification / organic photo conductor -- the combination of the /1 component magnetism development approach /contact imprint / blade cleaning) since low-cost-izing and the formation of small lightweight of image formation equipment are easy, in the copying machine of a field with which a low price and a small light weight are demanded, a printer, facsimile, etc., it is a mainstream method. .

[0013] Therefore, it was required that the toner used for such an image formation approach and a photo conductor should have been excellent in a mold-release characteristic.

[0014]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the toner and the image formation approach which solved the trouble of the above-mentioned conventional technique.

[0015] That is, the purpose of this invention is to offer the toner and the image formation approach that excelled in imprint nature, and there were few transfer residual toners, and they did not carry out imprint extraction injury generating in the roller-transfer method, or these phenomena were controlled.

[0016] Furthermore, the purpose of this invention slides on a mold-release characteristic list, and is excellent in a sex, as for these functions, there is little photo conductor \*\*\*\* after a long period of time and several multi-sheet print, and they are to offer the toner and the image formation approach of using for long lasting image support.

[0017] Furthermore, the purpose of this invention is to offer the toner and the image formation approach that the abnormalities in electrification or image defect by the contamination of a member which carries out a pressure welding to electrostatic latent-image support did not occur, or these phenomena were controlled.

[0018]

[Means for Solving the Problem and its Function] This invention is a toner which has the toner particle by which the coloring agent was distributed at least in binding resin, and non-subtlety fine particles. The value of shape factor SF-1 measured with the image-analysis equipment of this toner is  $120 \leq SF-1 \leq 160$ . The value of B/A is 0.35 to 0.85 or less. shape factor SF- the ratio of the value B which the value of 2 is  $115 \leq SF-2 \leq 140$  and subtracted 100 from the value of SF-2, and the value A which subtracted 100 from the value of SF-1 -- The relation of the specific surface area Sb ( $m^2/cm^3$ ) per [ which was measured by the BET adsorption method of this toner ] unit volume and the specific surface area St per [ which computed the toner from the weighted mean particle size at the time of assuming that it is a real ball ] unit volume ( $m^2/cm^3$ ) is the following conditions.  $3.0 \leq Sb/St \leq 7.0$   $Sb \geq St \times 1.5 + 1.5$  are satisfied and specific surface area Sb is related with the toner characterized by being 3.2-6.8 ( $m^2/cm^3$ ).

[0019] The development process which this invention develops an electrostatic latent image and forms a toner image on electrostatic latent-image support, In the image formation approach using the electrophotography equipment which has the contact imprint process imprinted to up to this imprint material while contacting the imprint member by which this toner image is impressed to the electrical potential difference to imprint material This toner is a toner which has the toner particle by which the coloring agent was distributed at least in binding

resin, and non-subtlety fine particles. The value of shape factor SF-1 measured with the image-analysis equipment of this toner is  $120 \leq \text{SF-1} \leq 160$ . The value of B/A is 0.35 to 0.85 or less. shape factor SF- the ratio of the value B which the value of 2 is  $115 \leq \text{SF-2} \leq 140$  and subtracted 100 from the value of SF-2, and the value A which subtracted 100 from the value of SF-1 — The relation of the specific surface area Sb ( $\text{m}^2/\text{cm}^3$ ) per [ which was measured by the BET adsorption method of this toner ] unit volume and the specific surface area St per [ which computed the toner from the weighted mean particle size at the time of assuming that it is a real ball ] unit volume ( $\text{m}^2/\text{cm}^3$ ) is the following conditions.  $3.0 \leq \text{Sb}/\text{St} \leq 7.0$   $\text{Sb} \geq \text{St} \times 1.5 + 1.5$  are satisfied and specific surface area Sb is related with the image formation approach characterized by being 3.2–6.8 ( $\text{m}^2/\text{cm}^3$ ).

[0020] In this invention, in SF-1 which shows a shape factor, and SF-2, the toner image 2 micrometers or more expanded by 1000 times is sampled to 100-piece random for example, using Hitachi FE-SEM (S-800), and the image information defines the value which analyzes by introducing into the image-analysis equipment made from NIKORE (Luzex III) through an interface, and might be computed from the bottom type as shape factor SF-1 and SF-2.

[0021]

[Equation 1]

$$\text{SF} - 1 = \frac{(\text{MXLNG})^2}{\text{AREA}} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

$$\text{SF} - 2 = \frac{(\text{PERIME})^2}{\text{AREA}} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

[0022] (Among a formula, in MXLNG, the absolute maximum length of a particle and PERIME show the boundary length of a particle, and AREA shows the projected area of a particle.)

[0023] Shape factor SF-1 shows the degree of the roundness of a toner particle, and shape factor SF-2 show the degree of toner particle irregularity.

[0024] a toner is spherical when shape factor SF-1 of a toner is 110 or less — a ratio when multiplier SF-2 are 110 or less, when the value of B/A exceeds 1.0 If it is generally easy to generate poor cleaning and shape factor SF-1 of a toner exceeds 180, it separates from a globular form, an indeterminate form is approached, and a toner is easy to be crushed within a development counter, and particle size distribution will be changed or it will be easy to produce a ground fogging and positive fog that the amount distribution of electrifications tends to become broadcloth. Moreover, it causes an omission during the decline in the imprint effectiveness of the toner image at the time of the imprint to imprint material from an electrostatic image supporter, and the imprint of an alphabetic character or the Rhine image and is not desirable if SF-2 exceed 140. Under the present circumstances, the toner manufactured by the grinding method is used preferably. like the above-mentioned — desirable — SF-1 — 120–160 — it is — SF-2 — 115–140 — it is — a ratio — the values of B/A are 0.35–0.85.

[0025] moreover, a ratio — in drawing 6 , the value of B/A is desirable in order to raise imprint nature, while the slope of a line passing through a zero is shown and that this value is 0.35–0.85 maintains development nature.

[0026] Furthermore, the imprint extraction injury improvement of the improvement in imprint effectiveness and an alphabetic character, or the Rhine image is carried out by having non-subtlety fine particles on a toner particle front face. The specific surface area Sb per [ which was measured by the BET adsorption method at this time ] unit volume, the relation of the specific surface area St ( $\text{St} = 6 / D^4$ ) per [ which computed the toner from the weighted mean particle size at the time of assuming that it is a real ball ( $D^4$ ) ] unit volume —  $3.0 \leq \text{Sb}/\text{St} \leq 7.0$  — and It is desirable that it is  $\text{Sb} \geq \text{St} \times 1.5 + 1.5$  and it is good that Sb is 3.2–6.8  $\text{m}^2/\text{cm}^3$  (preferably 3.4–6.3  $\text{m}^2/\text{cm}^3$ ) further.

[0027] If imprint effectiveness is inadequate in the above-mentioned ratio being less than 3.0 times and 7.0 times are exceeded, image concentration will fall. This is considered to be based on the non-subtlety particle added by the toner particle carrying out behavior effectively as a spacer between a toner particle and toner image support.

[0028] The specific surface area of the toner of the above-mentioned range is attained by controlling the specific surface area, the addition, and addition mixing intensity of the non-subtlety fine particles added to the specific surface area of a toner particle, and a toner particle. If addition mixing intensity is too strong, a non-subtlety particle will be embedded into a toner particle, and improvement in imprint effectiveness is inadequate.

[0029] Since non-subtlety fine particles are furthermore used effectively, the specific surface area Sr per volume of a toner particle is 1.2–2.5  $\text{m}^2/\text{cm}^3$  (preferably 1.4–2.1  $\text{m}^2/\text{cm}^3$ ), and it is good that it is 1.5 to 2.5 times



the theoretical specific surface area per [ which is calculated from the weighted mean particle size at the time of assuming a toner to be a real ball ] volume.

[0030] Moreover, it is desirable that specific surface area increases three or more  $1.5\text{m}^2/\text{cm}$  by addition of non-subtlety fine particles. It is better for 60% pore radius in the rate curve of addition pore surface ratio of the  $1\text{nm}$  –  $100\text{nm}$  pore of the toner particle before adding an inorganic particle to be  $3.5\text{nm}$  or less. under the present circumstances, BET specific surface area  $S_b$  of a toner and the ratio of BET specific surface area  $S_r$  of a toner particle — as for the value of  $S_b/S_r$ , it is desirable that it is in the range of 2–5.

[0031] By reducing the pore in a toner particle more than the primary particle size of the non-subtlety fine particles added by the toner particle, these non-subtlety fine particles carry out behavior of these still more effectively, and they are considered to raise imprint effectiveness.

[0032] According to the BET adsorption method, specific surface area made nitrogen gas stick to a sample front face using specific-surface-area measuring device auto SOBU 1 (Yuasa Ionics make), and computed specific surface area using the BET multipoint method. Moreover, it asked for the pore radius 60% from the rate curve of addition pore surface ratio to the pore radius by the side of desorption. Setting to auto SOBU 1, count of pore distribution is Barrett. Joyner & It carries out by B.J.H law considered by Harenda (B. J.H).

[0033] Furthermore, in order to develop faithfully a latent-image dot minute for high-definition-izing, as for a toner particle, it is desirable that a weight mean diameter is  $4\text{ micrometers}$  –  $9\text{ micrometers}$ . A weight mean diameter is not desirable in a less than  $4\text{-micrometer}$  toner particle to the toner which there are many toners of a transfer residue on a photo conductor, is further easy to cause ununiformity nonuniformity of an image from decline in imprint effectiveness based on poor fogging and imprint, and is used by this invention. Moreover, when the weight mean diameter of a toner particle exceeds  $9\text{ micrometers}$ , it is easy to produce spilling of an alphabetic character and the Rhine image.

[0034] The mean diameter and particle size distribution of a toner connect interface (product made from department machine of day), and PC9801 personal computer (NEC make) which outputs number distribution and a volume integral cloth using a Coulter counter TA-II mold or a coal tar multi-sizer (coal tar company make), and the electrolytic solution prepares a NaCl water solution 1% using the 1st class sodium chloride. For example, ISOTON R-II (made in coal tar scientific Japan) can be used. As a measuring method,  $0.1\text{--}5\text{ml}$  (preferably alkylbenzene sulfonate) of surface active agents is added as a dispersant into  $100\text{--}150\text{ml}$  of said electrolysis water solutions, and  $2\text{--}20\text{mg}$  of test portions is added further. It computed a volume integral cloth and number distribution by the electrolytic solution which suspended the sample having performed distributed processing for about  $1\text{--}3\text{ minutes}$  with the ultrasonic distribution vessel, and having measured the volume of a toner  $2\text{ micrometers}$  or more, and the number with said Coulter counter TA-II mold, using  $100\text{-micrometer}$  aperture as an aperture. And it asked for the weighted mean particle size ( $D_4$ ) of the volume criteria searched for from the volume integral cloth concerning this invention, and the die-length mean particle diameter ( $D_1$ ) of the number criteria searched for from number distribution.

[0035] Moreover, as for the amount of electrifications per unit volume of the toner concerning this invention (2 component method), it is desirable that it is  $30\text{--}80\text{ C/m}^3$  (preferably  $40\text{--}70\text{ C/m}^3$ ), when raising imprint effectiveness in the imprint approach using the imprint member which impressed the electrical potential difference.

[0036] The measuring method of the amount of electrifications by the 2 component method of the toner in this invention (2 component TORIBO) is shown below ( drawing 4 ).

[0037] Under  $23\text{ degrees C}$  and 60% environment of relative humidity, the mixture which added toner  $0.5\text{g}$  to carrier  $9.5\text{g}$  is put into the bottle made from the polyethylene of  $50\text{--}100\text{ml}$  capacity, using EFV 200/300 (Powdertech make) as a carrier, and it shakes by the hand 50 times. Subsequently, said mixture  $1.0\text{--}1.2\text{g}$  is put into the metal measurement container 22 which has the screen 23 of 500 meshes in a bottom, and it covers with the metal free wheel plate 24. Mass of the measurement container 22 whole at this time is made into \*\*\*\*  $W_1$  (g). Next, in a suction machine (the part which touches the measurement container 22 is an insulator at least), it draws in from the suction opening 27, the airflow control valve 26 is adjusted, and the pressure of a vacuum gage 25 is set to  $2450\text{Pa}$  ( $250\text{mmAq}$ ). Suction is performed for 1 minute in this condition, and suction removal of the toner is carried out. Potential of the electrometer 29 at this time is set to  $V$  (volt). 28 is a capacitor and sets capacity to  $C$  (micro F) here. Moreover, mass of the whole measurement machine after suction is made into \*\*\*\*  $W_2$  (g). The amount ( $\text{mC/kg}$ ) of frictional electrifications of this toner is calculated like a bottom type.

[0038]

Amount ( $\text{mC/kg}$ ) of frictional electrifications =  $\text{valve flow coefficient}/(W_1 - W_2)$

[0039] Moreover, it is desirable when that the peak of low molecular weight is in the range of  $3000\text{--}15000$  in GPC molecular weight distribution controls the configuration of the toner generated by the grinding method by the heat mechanical shock force as binding resin used for the toner in connection with this invention. If the peak

of low molecular weight exceeds 15000, it is hard to control shape factor SF-1 and SF-2 in the range of this invention, and improvement in imprint effectiveness is not enough. Moreover, it is easy to produce welding less than in 3000 at the time of surface treatment. Molecular weight is measured by GPC (gel permeation chromatography). Using the sample which performed the extract for the toner with the THF (tetrahydrofuran) solvent beforehand for 20 hours, using a Soxhlet extractor as a measuring method of concrete GPC, a column configuration connects the Showa Denko make A-801, and 802, 803 and 804,805,806,807, and can measure molecular weight distribution using the calibration curve of standard polystyrene resin.

[0040] Moreover, the ratio ( $M_w/M_n$ ) of weight average molecular weight ( $M_w$ ) and number average molecular weight ( $M_n$ ) has desirable resin in which 2-100 are shown to this invention.

[0041] Moreover, the glass transition point  $T_g$  of a toner has 50 degrees C – desirable 75 degrees C (still more preferably 52 degrees C – 70 degrees C) from a viewpoint of fixable and shelf life.

[0042] For measurement of the glass transition point  $T_g$  of the toner concerning this invention, it measures with the differential scanning calorimeter of the inner heat type input compensation mold of high degree of accuracy like DSC-7 for example, by PerkinElmer, Inc. A measuring method is ASTM. It carries out according to D 3418-82. In this invention, after carrying out the temperature up of the data once and taking last hysteresis, it quenches and the DSC curve measured when carrying out a temperature up again in 10 degrees C in temperature rate / min, and the range with a temperature of 0-200 degrees C is used.

[0043] As a class of binding resin used for this invention For example, styrene, such as polystyrene, Poly p-KURORU styrene, and polyvinyl toluene, and the single polymer of the substitution product; A styrene-p-KURORU styrene copolymer, A styrene-vinyltoluene copolymer, a styrene-vinyl naphthalene copolymer, A styrene-acrylic ester copolymer, a styrene-methacrylic ester copolymer, A styrene-alpha-Krol methyl-methacrylate copolymer, a styrene acrylonitrile copolymer, A styrene-vinyl methyl ether copolymer, a styrene-vinyl ethyl ether copolymer, A styrene-vinyl methyl ketone copolymer, a styrene-butadiene copolymer, Styrene system copolymers, such as a styrene-isoprene copolymer and a styrene-acrylonitrile-indene copolymer; A polyvinyl chloride, Phenol resin, natural denaturation phenol resin, natural resin denaturation maleic resin, Acrylic resin, methacrylic resin, Pori acetic-acid vinyl, silicone resin, polyester resin, polyurethane, polyamide resin, furan resin, an epoxy resin, xylene resin, a polyvinyl butyral, terpene resin, cumarone indene resin, petroleum system resin, etc. can be used. Moreover, the styrene resin over which the bridge was constructed is also desirable binding resin.

[0044] As a comonomer to the styrene monomer of a styrene system copolymer For example, an acrylic acid, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, butyl acrylate, Acrylic-acid dodecyl, acrylic-acid octyl, 2-ethylhexyl acrylate, Acrylic-acid phenyl, a methacrylic acid, a methyl methacrylate, ethyl methacrylate, The monocarboxylic acid which has double bonds, such as methacrylic-acid butyl, methacrylic-acid octyl, acrylonitrile, a methacrylonitrile, and acrylamide, or its substitution product; for example The dicarboxylic acid which has double bonds [ like ], such as a maleic acid, maleic-acid butyl, maleic-acid methyl, and maleic-acid dimethyl, and its substitution product; for example Ethylene system olefins, such as vinyl ester, for example, ethylene, such as a vinyl chloride, vinyl acetate, and benzoic-acid vinyl, a propylene, and a butylene; for example vinyl monomers, such as vinyl ether [ , such as vinyl ketones / , such as a vinyl methyl ketone and a vinyl hexyl ketone, / , for example vinyl methyl ether, vinyl ethyl ether, and the vinyl isobutyl ether, ], are independent -- or it is combined and used. Carboxylate which the compound which mainly has the double bond in which two or more polymerizations are possible as a cross linking agent here is used, for example, has two double bonds, such as aromatic series divinyl compound [ , such as a divinylbenzene and divinyl naphthalene, ], for example, ethylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, and 1,3-butanediol dimethacrylate; compound; which has divinyl compound [ , such as a divinyl aniline, the divinyl ether, a divinyl sulfide, and a divinyl sulfone, ]; and three or more vinyl groups can use it as independent or mixture.

[0045] Moreover, as binding resin for toners with which pressure constant wear is presented, low molecular weight polyethylene, low molecular weight polypropylene, an ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-acrylic ester copolymer, a higher fatty acid, polyamide resin, and polyester resin are mentioned. As for these, independent or mixing and using are desirable.

[0046] Moreover, it is desirable to also make the following waxes contain in a toner from the point of improvement in the mold-release characteristic from the fixing member at the time of fixing and improvement in fixable. Oxide, and a block copolymer with a vinyl system monomer and a graft denaturation object are included in a derivative with paraffin wax and its derivative, a micro crystallin wax and its derivative, the Fischer Tropsch wax and its derivative, a polyolefine wax and its derivative, carnauba wax, its derivative, etc.

[0047] In addition, alcohol, a fatty acid, an acid amide, ester, a ketone, hydrogenated castor oil and its derivative, a vegetable system wax, an animal wax, a mineral system wax, a PETORO lactam, etc. can be used.

[0048] To the magnetic toner of this invention, it is desirable to mix with combination (internal) or a toner



particle to a toner particle (externally adding), and to use an electric charge control agent for it. It is possible for the optimal loading dose control according to a development system to have been attained, especially for the balance of particle size distribution and a loading dose to have been further stabilized in this invention by the electric charge control agent. There is the following matter to control a toner to negative electric charge nature.

[0049] For example, an organometallic complex and a chelate compound are effective and there is a metal complex of a monoazo metal complex, an acetylacetone metal complex, an aromatic series hide ROKISHI carboxylic acid, and an aromatic series die carboxylic-acid system. There are other phenol derivatives, such as an aromatic series hide ROKISHI carboxylic acid, aromatic series monochrome, polycarboxylic acid and its metal salt, an anhydride, ester, and a bisphenol.

[0050] Moreover, the following matter is one of those are controlled to forward electric charge nature.

[0051] The denaturation object by Nigrosine, a fatty-acid metal salt, etc.; Tributyl benzyl ammonium-1-hydroxy-4-naphth sulfonate, Quarternary ammonium salt, such as tetrabutylammonium tetrafluoroborate, And onium salt and these lake pigments, triphenylmethane dye, and these lake pigments (as a lake-ized agent), such as phosphonium salt which is these analogs Phosphotungstic acid, phosphomolybdic acid, a phosphorus tungsten molybdic acid, A tannic acid, a lauric acid, a gallic acid, a ferricyanide, ferrocyanide, etc., The metal salt of a higher fatty acid; Dibutyltin oxide, dioctyl tin oxide, JIORUGANO tin oxide [, such as dicyclohexyl tin oxide, ]; — JIORUGANO tin borate [, such as dibutyltin borate, dioctyl tin borate, and dicyclohexyl tin borate, ]; — independent in these — or two or more kinds can be combined and it can use.

[0052] As for the electric charge control agent mentioned above, using as the shape of a particle is desirable, and especially the number mean particle diameter of these electric charge control agents has 4 micrometers or less desirable 3 more micrometers or less in this case. When carrying out internal [ of these electric charge control agents ] to a toner, it is desirable 0.1 – 20 mass section and to carry out 0.2–10 mass section use especially to the binding resin 100 mass section.

[0053] As for the coloring agent used for this invention, what was toned black using carbon black, the magnetic substance, and the yellow / Magenta / cyanogen coloring agent that shows below is used as a black coloring agent.

[0054] As a yellow coloring agent, the compound represented by a condensation azo compound, an isoindolinone compound, the Anthraquinone compound, an azo metal complex, a methine compound, and the allyl compound amide compound is used. Specifically, the C.I. pigment yellow 12, 13, 14, 15, 17, 62, 74, 83, 93, 94, 95, 97, 109, 110, 111, 120, 127, 128, 129, 147, 168, 174, 176, 180, and 181 and 191 grades are used suitably.

[0055] As a Magenta coloring agent, a condensation azo compound, a diketo pyrrolo pyrrole compound, Anthraquinone, the Quinacridone compound, a base color lake compound, a naphthol compound, a bends imidazolone compound, a thioindigo compound, and a perylene compound are used. The C.I. pigment red 2, 3, 5, 6, 7, and 23, 48; 2, 48; 3, 48; 4, 57; 1, 81; 1, and 144, 146, 166, 169, 177, 184, 185, 202, 206, 220, 221 and 254 are especially specifically desirable.

[0056] As a cyanogen coloring agent, a copper-phthalocyanine compound and its derivative, the Anthraquinone compound, a base color lake compound, etc. can be used. Specifically, the C.I. pigment blues 1, 7, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 60, and 62 and 66 grades can use suitably especially.

[0057] these coloring agents are independent — or it can mix and can use in the state of the solid solution further. The coloring agent of this invention is chosen from the point of a hue angle, saturation, lightness, weatherability, OHP transparency, and the dispersibility to the inside of a toner. To the resin 100 mass section, the addition of this coloring agent carries out 1–20 mass section addition, and is used.

[0058] When the magnetic substance is used as a black coloring agent, unlike other coloring agents, to the resin 100 mass section, 30–200 mass section addition is carried out, and it is used.

[0059] As the magnetic substance, there is a metallic oxide containing elements, such as iron, cobalt, nickel, copper, magnesium, manganese, aluminum, and silicon, etc. What uses iron oxides, such as a tri-iron tetraoxide and gamma-iron oxide, as a principal component especially is desirable. Moreover, other metallic elements, such as a silicon element or an aluminum element, may be contained from a viewpoint of toner electrification nature control. The BET specific surface area by the nitrogen adsorption process is desirable, and the magnetic powder of 5–7 of 2–3m<sup>2</sup>/g especially 3–28m<sup>2</sup>/g, and also Mohs hardness is [ these magnetic particles ] desirable.

[0060] As a configuration of the magnetic substance, although there is the shape of eight face pieces, six face pieces, a solid sphere, a needle, and a scale etc., when what has the few anisotropy of eight face pieces, six face pieces, a solid sphere, an indeterminate mold, etc. raises image concentration, it is desirable. As mean particle diameter of the magnetic substance, 0.05–1.0 micrometers is desirable still more desirable, and 0.1–0.4 micrometers is still more desirable 0.1–0.6 micrometers.

[0061] the amount of magnetic substance — the binding resin 100 mass section — receiving — the 30 – 200

mass section — the 40 – 200 mass section, and further 50 – the 150 mass sections are preferably desirable. Under in 30 mass sections, in the development counter which uses magnetic force for toner conveyance, conveyance nature was inadequate, and it was the inclination which unevenness arises in the developer layer on developer support, and serves as image unevenness, and was the inclination which the fall of the image concentration which originates in the rise of developer TORIBO further tends to produce. It was the inclination which a problem will produce in fixable on the other hand if the 200 mass sections are exceeded.

[0062] Moreover, although a thing well-known as non-subtlety fine particles contained in the toner of this invention is used, it is desirable to be chosen from a silica, an alumina, a titania, or its multiple oxide because of electrification stability, development nature, a fluidity, and the improvement in shelf life. Furthermore, it is more desirable that it is a silica. For example, although the so-called both of the wet silica manufactured from the dry type silica called the so-called dry process or the fumed silica generated by vapor phase oxidation of a silicon halogenide or an alkoxide and an alkoxide, water glass, etc. of this silica are usable, few dry type silicas of manufacture remnants, such as  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_3^{2-}$ , with few [ and ] silanol groups in the interior of a front face and silica pulverized coal are more desirable. Moreover, in a dry type silica, by using other metal halogenated compounds, such as an aluminum chloride and a titanium chloride, with a silicon halogenated compound in a production process, it is also possible to obtain the compound pulverized coal of a silica and other metallic oxides, and they are also included.

[0063] the specific surface area by the nitrogen adsorption which measured the non-subtlety fine particles used for this invention with the BET adsorption method — more than  $30\text{m}^2/\text{g}$  — a result with the especially good thing of the range of  $50\text{--}400\text{m}^2/\text{g}$  — giving — the toner 100 mass section — receiving — silica impalpable powder 0.1 – 8 mass sections — it is especially preferably good 0.5 – 5 mass section and to use it to the 3.0 mass sections exceeding 1.0 still more preferably.

[0064] Moreover, as for the non-subtlety fine particles used for this invention, it is desirable that primary particle size is 30nm or less.

[0065] Moreover, the non-subtlety fine particles used for this invention are possible also for being processing agents, such as a silicone varnish, various denaturation silicone varnishes, silicone oil, various denaturation silicone oil, a silane coupling agent, a silane coupling agent that has a functional group, other organic silicon compounds, and an organic titanium compound, for the purpose, such as hydrophobing and electrification nature control, or using together by various processing agents if needed, and being processed, and desirable.

[0066] In order to maintain the high amount of electrifications and to attain low consumption and the rate of a high imprint, as for non-subtlety fine particles, being processed by silicone oil at least is still more desirable.

[0067] moreover, this invention — setting — the sake on imprint nature and/or a cleaning disposition — said non-subtlety fine particles — in addition, it is one of the gestalten also with the more desirable desirable thing inorganic [ 50nm or more (specific surface area / Preferably / under  $30\text{m}^2/\text{g}$ ) ] or organic for which a near particle is added further spherically in which primary particle size exceeds 30nm further (specific surface area [ Preferably ] under  $50\text{m}^2/\text{g}$ ). For example, a spherical silica particle, a spherical poly methyl silsesquioxane particle, a spherical resin particle, etc. are used preferably.

[0068] The additive of further the others in within the limits which does not have a substantial bad influence in the toner of this invention, For example, Teflon powder, zinc stearate powder, lubricant powder like polyvinylidene fluoride powder, Cerium oxide powder, Abrasive material [ , such as carbonization silicon powder and strontium titanate powder ],, for example, titanium oxide powder, fluid grant agent [ , such as aluminum oxide powder, ], — electro-conductivity applying agents, such as for example, a caking inhibitor or carbon black powder, zinc-oxide powder, and tin-oxide powder, the organic particle of reversed polarity, and a non-subtlety particle — as a development disposition top agent — \*\*\*\* for small quantity — things are also made.

[0069] Although a well-known approach is used in order to produce the toner concerning this invention For example, binding resin, a wax, a metal salt or a metal complex, the pigment as a coloring agent, A color or the magnetic substance, and the need are accepted. An electric charge control agent, other additives, etc. A Henschel mixer, After mixing enough with mixers, such as a ball mill, a heating roller, a kneader, Metallic compounds, a pigment, a color, and the magnetic substance are made to be able to distribute or dissolve in the inside in which carried out melting kneading using the heat kneading machine like an extruder, and each was made to dissolve resin, and the toner which performs grinding and a classification and is applied to this invention can be obtained after cooling solidification. It is desirable to use a hyperfractionation classifier on productive efficiency in a classification process.

[0070] Although the water bath method for making it distribute underwater and heating the grinding method toner particle as surface treatment, the heat-treating method for passing the inside of a heat style, the mechanical shock method for giving and processing mechanical energy, etc. are mentioned, in this invention, the heat mechanical shock which applies the temperature near glass transition point  $T_g$  of a toner particle ( $T_g^{**10}$



degree C) for processing temperature in a mechanical shock method is desirable from a viewpoint of condensation prevention and productivity. It is effective in reducing pore with a surface radius of 10nm or more, using non-subtlety fine particles effectively, and especially raising imprint effectiveness to carry out at the temperature of the range of glass transition point  $T_g$  of a toner still more preferably.

[0071] Moreover, the method of the toner concerning this invention atomizing melting mixture in air using a disk or many hydraulic nozzles given in JP,56-13945,B etc., and obtaining a spherical toner, The approach of generating a direct toner using the suspension-polymerization approach stated to JP,36-10231,B, JP,59-53856,A, and JP,59-61842,A, It is possible to manufacture a toner using the emulsion-polymerization approach represented by the soap free polymerization method which carries out direct polymerization to a monomer under the distributed polymerization method or the water-soluble polarity polymerization initiator existence whose meltable and obtained polymer generates a direct toner using an insoluble drainage system organic solvent, and generates a toner.

[0072] Moreover, this invention is effective when an image support front face is constituted considering a macromolecule binder as a subject. For example, when preparing the protective coat which made resin the subject on inorganic image support, such as a selenium and an amorphous silicon, or when it has the surface layer which consists of charge transportation material and resin as a charge transportation layer of functional discrete-type organic image support, the above protective layers may be further prepared on it. \*\* which uses the low thing of surface energy for the resin itself which constitutes \*\* film as a means to give a mold-release characteristic to such a surface layer and which adds an additive which gives \*\* hydrofuge, oleophilic — making into the shape of fine particles the ingredient which has a high mold-release characteristic, and distributing etc. is mentioned. \*\* Attain as an example by introducing a fluorine content radical, a silicon content radical, etc. into the structure of resin. \*\* What is necessary is just to let a surfactant etc. be an additive, if it carries out. \*\* If it carries out, fine particles, such as the compound containing a fluorine atom, i.e., Pori ethylene tetrafluoride, polyvinylidene fluoride, and fluoride carbon, are mentioned. Also especially in this, Pori ethylene tetrafluoride is suitable. Especially in this invention, the distribution to the outermost superficial layer of mold-release characteristic fine particles, such as fluorine-containing resin of \*\*, is suitable.

[0073] The contact angle over the water of an image support front face can be made into 85 degrees or more (preferably 90 degrees or more) with these means. At less than 85 degrees, it is easy to produce degradation of the toner by durability, and toner support.

[0074] What is necessary is just to make the maximum upper layer distribute these fine particles, if it is the organic image support which prepares the layer which distributed these fine particles in binder resin in the image support outermost surface, or is constituted considering resin as a subject from the first in order to make a front face contain these fine particles, even if it does not newly prepare a surface layer.

[0075] The addition to the surface layer of these fine particles has desirable 2 – 50 mass % to one to 60 mass %, and a pan to surface layer gross mass. If fewer than 1 mass %, the effectiveness of an endurance improvement of a toner and toner support is inadequate, and since membranous reinforcement will fall or the amount of incident light to image support will fall remarkably if 60 mass % is exceeded, it is not desirable.

[0076] Especially in the case of the direct charging method an electrification means makes an electrification member contact image support, this invention is effective. Compared with the corona discharge to which an electrification means does not touch image support, since the load to an image support front face is large, in respect of an image support life, an improvement effect is remarkable and is one of the desirable application gestalten.

[0077] One of the desirable modes of the image support used for this invention is explained below.

[0078] A barrel cylinder and films, such as plastics which has a coat layer by metals, such as aluminum and stainless steel, the aluminium alloy, an indium oxide-tin oxide alloy, etc. as a conductive base, paper into which the conductive particle was infiltrated, plastics, and plastics which has a conductive polymer, are used.

[0079] On these conductivity base, an under-coating layer may be prepared for the purpose of the adhesive improvement in a sensitization layer, coating nature amelioration, protection of a base, covering of the defect on a base, the charge injectional amelioration from a base, the protection to the electrical breakdown of a sensitization layer, etc. An under-coating layer is formed with ingredients, such as polyvinyl alcohol, a Polly N-vinyl imidazole, polyethylene oxide, ethyl cellulose, methyl cellulose, a nitrocellulose, an ethylene-acrylic-acid copolymer, a polyvinyl butyral, phenol resin, casein, a polyamide, copolyamide, glue, gelatin, polyurethane, and an aluminum oxide. 0.1–10 micrometers of the thickness are usually about 0.1–3 micrometers preferably.

[0080] A charge generating layer distributes charge generating matter, such as mineral matter, such as azo pigment, phthalocyanine pigment, an indigo system pigment, a perylene system pigment, a polycyclic quinone system pigment, SUKUWARIRIUMU coloring matter, pyrylium salt, thio pyrylium salt, triphenylmethane color system coloring matter, a selenium, and amorphous silicon, to a suitable binder, and is formed of coating or



vacuum evaporation. It can choose from wide range bending resin as a binder, for example, polycarbonate resin, polyester resin, polyvinyl butyral resin, polystyrene resin, acrylic resin, methacrylic resin, phenol resin, silicone resin, an epoxy resin, vinyl acetate resin, etc. are mentioned. The amount of the binder contained in a charge generating layer is preferably chosen as 0 – 40 mass % below 80 mass %. Moreover, especially the thickness of a charge generating layer has desirable 0.05–2 micrometers 5 micrometers or less.

[0081] The charge transportation layer has the function to convey reception and this for a charge carrier, from the charge generating layer under existence of electric field. A charge transportation layer is formed by dissolving and carrying out coating of the charge transportation matter into a solvent with binding resin if needed, and, generally the thickness is 5–40 micrometers. As charge transportation matter, nitrogen ring type compound [ , such as a polynuclear aromatic compound which has structures, such as biphenylene, an anthracene, a pyrene, and a phenanthrene, Indore, a carbazole, OKISA diazole, and pyrazoline, ], hydrazone compound, styryl compound, selenium, and selenium–tellurium, amorphous silicon, and sulfuration KADONIUMU etc. is mentioned to a principal chain or a side chain.

[0082] Moreover, as binding resin which distributes these charges transportation matter, organic photoconductivity polymers, such as resin, such as polycarbonate resin, polyester resin, polymethacrylic acid ester, polystyrene resin, acrylic resin, and polyamide resin, Polly N–vinylcarbazole, and a polyvinyl anthracene, etc. are mentioned.

[0083] Moreover, a protective layer may be prepared as a surface layer. as resin of a protective layer, the curing agent of polyester, a polycarbonate, acrylic resin, an epoxy resin, phenol resin, or these resin etc. is independent — or two or more sorts are put together and it is used.

[0084] Moreover, a conductive particle may be distributed in the resin of a protective layer. As an example of a conductive particle, a metal, a metallic oxide, etc. are mentioned and there are ultrafine particles, such as a zinc oxide, titanium oxide, the tin oxide, antimony oxide, indium oxide, bisumuth oxide, tin–oxide coat titanium oxide, tin coat indium oxide, antimony coat tin oxide, and a zirconium dioxide, preferably. These may be used independently, or may mix and use two or more sorts. When making a protective layer distribute a particle generally, in order to prevent dispersion of the incident light by the particulate material, it is required in the particle size of a particle being smaller than the wavelength of incident light, and it is desirable that it is 0.5 micrometers or less as a particle size of the conductivity distributed by the protective layer in this invention and an insulating particle. Moreover, the content in the inside of a protective layer has desirable 2 – 90 mass % to protective layer gross mass, and its 5 – 80 mass % is more desirable. The thickness of a protective layer has desirable 0.1–10 micrometers, and its 1–7 micrometers are more desirable.

[0085] The coating of a surface layer can perform a resin dispersant spray coating, beam coating, or by carrying out osmosis coating.

[0086] Hereafter, a contact imprint process applicable to the image formation approach of this invention is explained concretely.

[0087] As for a contact imprint process, it is desirable that it is more than linear pressure 2.9 N/m (3 g/cm) as contact pressure force of an imprint means although electrostatic image transfer of the development image is carried out to imprint material, contacting electrostatic–charge image support in an imprint means through imprint material, and they are more than 19.6 N/m (20 g/cm) more preferably. Since generating of a conveyance gap of imprint material or a poor imprint becomes it easy to take place that the linear pressures as contact pressure force are under 2.9 N/m (3 g/cm), it is not desirable.

[0088] Moreover, as an imprint means in a contact imprint process, the equipment which has an imprint roller or an imprint belt is used. An imprint roller consists of rodding and a conductive elastic layer at least, and the conductive elastic layer is made from about [ volume–resistivity  $10^6$ – $10^{10}$  ohmcm ] elastic bodies, such as urethane, EPDM, etc. which distributed electric conduction material, such as carbon.

[0089] This invention is especially used effectively in image formation equipment [ as / whose front face of latent–image support (photo conductor) is an organic compound ]. That is, when the organic compound forms the surface layer of a photo conductor, it is because it is in the inclination to excel in an adhesive property with the binding resin contained in a toner particle, and for imprint nature to fall more rather than other photo conductors which used the inorganic material.

[0090] Moreover, as surface material of the photo conductor concerning this invention, although silicone resin, a vinylidene chloride, an ethylene–vinyl chloride, styrene–acrylonitrile, styrene–methylmethacrylate, styrene, polyethylene terephthalate, a polycarbonate, etc. are mentioned, for example, a copolymer, a blend object, etc. between other monomers or the above–mentioned binding resin can be used, without being limited to these.

[0091] Moreover, this invention is especially used effectively to the image formation equipment with which a diameter has the photo conductor of a minor diameter 50mm or less. That is, in the case of a minor diameter photo conductor, the curvature to the same linear pressure is large, and it is for concentration of the pressure in

the contact section to tend to take place. Although it is thought that a belt photo conductor also has the same phenomenon, the radius of curvature of this invention in the imprint section is effective also to image formation equipment 25mm or less.

[0092] Moreover, although it sets up and the toner of this invention is used so that the maximum contiguity gap of image support and toner support may become large rather than the toner thickness on toner support by the member which regulates the toner on toner support, it is desirable to regulate by the elastic member by which the member which regulates the toner on toner support is contacted by toner support through the toner especially from a viewpoint which carries out homogeneity electrification of the toner.

[0093] Moreover, as for the surface roughness of the toner support used for this invention, it is desirable that it is in the range of 0.2–3.5 micrometers by the JIS center line average of roughness height (Ra).

[0094] In less than 0.2 micrometers, the amount of electrifications on toner support becomes high, and Ra becomes inadequate [ development nature ]. If Ra exceeds 3.5 micrometers, unevenness will arise in the toner coat layer on toner support, and it will become concentration unevenness on an image. It is desirable that it is in the range of 0.5–3.0 micrometers still more preferably.

[0095] Since it has high electrification capacity, as for the toner of this invention, it is desirable to control the total amount of electrifications of a toner on the occasion of development, and as for the front face of the toner support concerning this invention, it is still more desirable to be covered with the resin layer which distributed a conductive particle and/or lubricant.

[0096] As a conductive particle contained in the resin layer which covers a toner support front face, conductive metallic oxide, metal multiple oxides, etc., such as carbon black, graphite, and a conductive zinc oxide, are used independently or preferably [ two or more ]. Moreover, as resin with which this conductive particle is distributed, well-known resin, such as phenol system resin, epoxy system resin, polyamide system resin, polyester system resin, polycarbonate system resin, polyolefine system resin, silicone system resin, fluororesin, styrene resin, and acrylic resin, is used. Especially the resin of thermosetting or a photoresist is desirable.

[0097] When using the 1 component development approach in this invention, in order to obtain high definition, it is desirable that negatives are developed at the development process which applies a magnetic toner and develops negatives by impressing an alternating electric field on toner support by thickness smaller than the maximum access distance (between S-D) of toner support–latent–image support.

[0098] Moreover, it is desirable on environmental preservation that the electrification member and the imprint member are contacted by the photo conductor so that ozone may not occur in this invention.

[0099] When that to which the contact pressure of a roller is 5–500g/cm, and superimposed alternating voltage on direct current voltage as desirable process conditions when using an electrification roller is used, they are alternating–voltage =0.5 – 5kVpp, alternating current frequency =50–5kHz, and direct–current–voltage =\*\*0.2–\*\*5kV.

[0100] There are an approach using an electrification blade as other electrification means and an approach using a conductive brush. These contact electrification means are effective in the high voltage becoming unnecessary or generating of ozone decreasing.

[0101] As the electrification roller as a contact electrification means, and the quality of the material of an electrification blade, conductive rubber is desirable and may prepare a mold–release characteristic coat in the front face. As a mold–release characteristic coat, nylon system resin, PVDF (polyvinylidene fluoride), PVDC (polyvinylidene chloride), fluorine acrylic resin, etc. are applicable.

[0102] Next, the image formation approach of this invention is concretely explained along drawing.

[0103] In drawing 1 , 100 is a photoconductor drum and the primary electrification roller 117, the development counter 140, the imprint electrification roller 114, the cleaner 116, and the resist roller 124 grade are prepared in the perimeter. And a photoconductor drum 100 is charged in –700V with the primary electrification roller 117 (applied voltage is alternating–voltage–2.0kVpp and direct current voltage – 700Vdc). And it is exposed by irradiating the laser light 123 with the laser generator 121 at a photoconductor drum 100. The electrostatic latent image on a photoconductor drum 100 is developed with a 1 component magnetism toner by the development counter 140, and is imprinted on imprint material with the imprint roller 114 contacted through imprint material at the photoconductor drum. The imprint material which carried the toner image is carried to a fixing assembly 126 by conveyance belt 125 grade, and it is fixed to it on imprint material. Moreover, the toner left behind in part on electrostatic latent–image support is cleaned by the cleaning means 116.

[0104] As a development counter 140 is shown in drawing 2 , the toner support 102 (a development sleeve is called below) of the shape of a cylinder which approached the photoconductor drum 100 and was made from non–magnetic metal, such as aluminum and stainless steel, is arranged, and the gap of a photoconductor drum 100 and the development sleeve 102 is maintained by about 300 micrometers by the sleeve / drum gap attachment component which is not illustrated. Moreover, the stirring rod 141 is arranged in the development



counter. In the development sleeve, the magnet roller 104 is fixed and arranged in the said alignment with the development sleeve 102. However, the development sleeve 102 is pivotable. In the magnet roller 104, two or more magnetic poles possess like illustration, in development and N1, the amount regulation of toner coats and S2 influence incorporation/conveyance of a toner, and N2 has influenced [ S1 ] blowdown prevention of a toner. The amount of toners which the elastic blade 103 is arranged and is conveyed to a development field with the contact pressure to the development sleeve 102 of the elastic blade 103 as a member which regulates the amount of magnetic toners conveyed by adhering to the development sleeve 102 is controlled. In a development field, a direct current and alternating current development bias are impressed between a photoconductor drum 100 and the development sleeve 102, and a development sleeve top toner flies on a photoconductor drum 100 according to an electrostatic latent image, and serves as a visible image.

[0105]

[Example] Hereafter, although the example of manufacture and an example explain this invention concretely, this does not limit this invention at all. In addition, all number of copies in the following combination is the mass sections.

[0106]

(Example 1 of toner manufacture)

– Magnetic substance (mean particle diameter of 0.22 micrometers) The 100 sections – styrene-butyl acrylate–maleic–acid butyl half ester copolymer (low–molecular–weight side peak: about 5000, glass transition point Tg:58 degree C)

Section [ 100 / ] Iron Complex (Negative Triboelectric Charging Control Agent) of – Monoazo Color Two Sections – Low–Molecular–Weight Polyolefine (Release Agent) Two Sections [0107] The above–mentioned ingredient was mixed with the blender, melting kneading was carried out by the 2 shaft extruder heated at 130 degrees C, coarse grinding of the cooled kneading object was carried out with the hammer mill, the pulverizing object which pulverized the coarse–grinding object with the jet mill, and was obtained in it was strictly classified with the hyperfractionation classifier using the Coanda effect, and the magnetic toner particle was obtained. The dry type silica (BET specific surface area 120m<sup>2</sup>/g after processing) with a primary particle size of 12nm and the spherical silica (BET surface area 20m<sup>2</sup>/g, primary particle size of 0.1 micrometers) of 0.5 mass % by which carried out surface treatment of this magnetic toner particle according to the heat mechanical shock force (processing temperature of 60 degrees C), and hydrophobing processing was carried out by the silicone oil and hexamethyldisilazane of 1.8 mass % to the obtained magnetic toner particle were added, it mixed with the mixer, and the magnetic toner A was obtained.

[0108] For 6.5 micrometers and number mean particle diameter, 5.3 micrometers and SF–1 were [ the weighted mean particle size of the obtained magnetic toner / 125 and the BET specific surface area of 141 and SF–2 ] 5.3m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>. Moreover, the BET specific surface area of a toner particle was 1.7m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>. The physical properties of the obtained magnetic toner are shown in Table 1. In this invention, particle size was measured using the Coulter counter multi–sizer (coal tar company make).

[0109] (Example 2 of toner manufacture) The dry type silica (BET specific surface area 160m<sup>2</sup>/g) with a primary particle size of 12nm by which hydrophobing processing was carried out by the hexamethyldisilazane of 1.3 mass % to the magnetic toner particle obtained in the example 1 of toner manufacture was added, it mixed with the mixer, and the magnetic toner B was obtained. The physical properties of the obtained magnetic toner are shown in Table 1.

[0110]

(Example 3 of toner manufacture)

– Magnetic substance (mean particle diameter of 0.22 micrometers) The 90 sections – styrene-butyl acrylate–maleic–acid butyl half ester copolymer (low–molecular–weight side peak: about 10000, glass transition point Tg:62 degree C)

Section [ 100 / ] Iron Complex (Negative Triboelectric Charging Control Agent) of – Monoazo Color Two Sections – Low–Molecular–Weight Polyolefine (Release Agent) Two Sections [0111] The magnetic toner C with a weighted mean particle size of 7.0 micrometers was obtained like the example 1 of toner manufacture except 1.8 mass % Using the above–mentioned ingredient, making processing temperature by the heat mechanical shock of a toner particle into 64 degrees C, and using a dry type silica (BET specific surface area 100m<sup>2</sup>/g) with a primary particle size of 8nm by which hydrophobing was carried out by silicone oil as non–subtlety fine particles. The physical properties of the obtained magnetic toner are shown in Table 1.

[0112] (Example 4 of toner manufacture) The magnetic toner D was obtained like the example 1 of toner manufacture except adding the dry type silica (BET specific surface area 120m<sup>2</sup>/g) with a primary particle size of 12nm and the spherical silica (BET specific surface area 5m<sup>2</sup>/g, primary particle size of 1 micrometer) of 0.5 mass % by which hydrophobing processing was carried out by the silicone oil and hexamethyldisilazane of 1.8



mass % as non-subtlety fine particles. The physical properties of the obtained magnetic toner are shown in Table 1.

[0113] (Examples 5 and 6 of toner manufacture) The magnetic toners E and F were obtained like the example 1 of toner manufacture except 1.5 mass % Using a titanium oxide particle (BET specific surface area 100 m<sup>2</sup>/g) with a primary particle size of about 20 nm by which hydrophobing was carried out by silicone oil as non-subtlety fine particles, and an alumina particle (BET specific surface area 90 m<sup>2</sup>/g) with a primary particle size of about 20 nm, respectively. The physical properties of the obtained magnetic toner are shown in Table 1.

[0114] (Example 7 of toner manufacture) The magnetic toner G was similarly obtained except having not performed surface treatment by the heat mechanical shock in the example 1 of toner manufacture. The physical properties of the obtained magnetic toner are shown in Table 1.

[0115]

(Example 8 of toner manufacture)

– Magnetic substance (mean particle diameter of 0.24 micrometers) The 110 sections – polyester resin (low-molecular-weight side peak: about 7000, glass transition point T<sub>g</sub>: 63 degree C)

Section [ 100 / ] Chromium Complex (Negative Triboelectric Charging Control Agent) of – Monoazo Color Two Sections – Low-Molecular-Weight Polyolefine (Release Agent) Two Sections [0116] The magnetic toner H with a weighted mean particle size of 6.7 micrometers was obtained like the example 1 of toner manufacture except using the above-mentioned ingredient and making processing temperature by the heat mechanical shock of a toner particle into 64 degrees C. The physical properties of the obtained magnetic toner are shown in Table 1.

[0117]

(Example 9 of toner manufacture)

– Magnetic substance (mean particle diameter of 0.22 micrometers) The 60 sections – styrene-butyl acrylate copolymer (low-molecular-weight side peak: about 18000, glass transition point T<sub>g</sub>: 71 degree C)

Section [ 100 / ] Iron Complex (Negative Triboelectric Charging Control Agent) of – Monoazo Color Two Sections – Low-Molecular-Weight Polyolefine (Release Agent) Two Sections [0118] The above-mentioned ingredient was mixed with the blender, melting kneading was carried out by the 2 shaft extruder heated at 130 degrees C, coarse grinding of the cooled kneading object was carried out with the hammer mill, the pulverizing object which pulverized the coarse-grinding object with the jet mill, and was obtained in it was strictly classified with the hyperfractionation classifier using the Coanda effect, and the magnetic toner particle was obtained. The dry type silica (BET specific surface area 100 m<sup>2</sup>/g after processing) with a primary particle size of about 16 nm by which hydrophobing processing was carried out by the hexamethyldisilazane of 0.4 mass % to the obtained magnetic toner particle was added, it mixed with the mixer, and the magnetic toner I was obtained. The weighted mean particle size of the obtained magnetic toner I was 12 micrometers. The physical properties of the obtained magnetic toner are shown in Table 1.

[0119] (Example 10 of toner manufacture) The magnetic toner J was obtained like the example 1 of toner manufacture except not adding non-subtlety fine particles to a toner particle. The physical properties of the obtained magnetic toner are shown in Table 1.

[0120]

(Example 11 of toner manufacture)

Polyester resin The 100 sections (low-molecular-weight side peak : 6000 glass transition point T<sub>g</sub>: 55 degree C)  
Carbon black The seven sections Salicylic-acid metallic compounds The two sections [0121] Coarse grinding of the kneading object which cooled the above-mentioned constituent after melting kneading enough using the extruder was carried out mechanically, the crushing object was made to collide with a collision plate using a jet style, and was pulverized, the pulverizing object was further classified with the air-current classifier using the Coanda effect, the weight mean diameter was 7.9 micrometers, SF-1 obtained 170 and SF-2 obtained the black toner particle of the method of grinding 157. The black toner K which carried out the titanium oxide particle (BET specific surface area 100 m<sup>2</sup>/g) with a primary particle size of about 20 nm which carried out hydrophobing to the obtained black toner particle by isobutyl trimethoxysilane 2 mass % externally adding, and was excellent in the fluidity was obtained.

[0122] The resin coat ferrite carrier with a mean particle diameter of about 50 micrometers was mixed with the above-mentioned toner by 5:95, respectively, and the two component developer was prepared. The physical properties of the obtained toner are shown in Table 1.

[0123] (Example 12 of toner manufacture) After carrying out surface preparation of the toner particle obtained in the example 11 of toner manufacture according to the heat mechanical shock force (processing temperature of 60 degrees C), the titanium oxide particle (BET specific surface area 100 m<sup>2</sup>/g) with a primary particle size of about 20 nm which carried out hydrophobing to isobutyl trimethoxysilane by silicone oil was carried out 2 mass % externally adding, and the black toner L was obtained.

[0124] (Example 13 of toner manufacture) In the example 1 of toner manufacture, the particle added to a toner particle A dry type silica (BET specific surface area120m2/g after processing) with a primary particle size of 12nm which carried out hydrophobing processing by the silicone oil and hexamethyldisilazane of 1.8 mass % to the toner particle, and a dry type silica with a primary particle size of 40nm processed by the hexamethyldisilazane of 0.5 mass % The magnetic toner M was similarly obtained except being referred to as (BET specific surface area40m2/g after processing).

[0125] The physical properties of the obtained toners A and M are shown in Table 1. Moreover, the resin coat ferrite carrier with a mean particle diameter of about 50 micrometers was mixed with the above-mentioned toners K and L by 5:95, respectively, and the two component developer was prepared. The obtained two component developer was used in a below-mentioned example 8 and the below-mentioned example 4 of a comparison.

[0126]  
[Table 1]

	形状係数			トナー物性								トナー粒子物性	
	SP-1	SP-2	比 B/A	体積比の BET比表面積 Sb(m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )	重量平均 粒径D <sub>w</sub> (μm)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	体積比の 理論比表面積 St(m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )	Sb/St	トナーの ガラス転移点T <sub>g</sub> (℃)	トナーの 低分子量側 E-位置	トナー単位体積 あたりの帯電量 (C/m <sup>3</sup> )	体積比の BET 比表面積 (m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )	60%平均 細孔半径 (nm)
トナー-A	141	125	0.61	5.3	6.5	1.70	0.92	5.7	57	5000	60	1.70	2.1
トナー-B	141	125	0.61	5.2	6.5	1.70	0.92	5.6	57	5000	48	1.70	2.1
トナー-C	140	130	0.75	4.7	7.0	1.65	0.86	5.5	61	10000	58	1.55	2.5
トナー-D	141	125	0.61	5.4	6.5	1.70	0.92	5.9	57	5000	62	1.70	2.1
トナー-E	141	125	0.61	4.2	6.5	1.70	0.92	4.6	57	5000	37	1.70	2.1
トナー-F	141	125	0.61	3.8	6.5	1.70	0.92	4.1	57	5000	34	1.70	2.1
トナー-G	156	151	0.91	6.5	6.6	1.70	0.91	7.2	57	5000	47	2.45	4.2
トナー-H	145	135	0.78	5.7	6.7	1.75	0.90	8.4	63	7000	65	1.90	3.0
トナー-I	154	150	0.93	1.6	12.0	1.45	0.50	3.2	71	18000	50	1.10	4.5
トナー-J	141	125	0.61	1.7	6.5	1.70	0.92	1.8	57	5000	25	1.70	2.1
トナー-K	170	157	0.81	4.2	7.9	1.05	0.76	5.5	54	6000	52	2.60	3.7
トナー-L	160	139	0.65	3.7	7.8	1.05	0.77	4.8	54	6000	55	1.80	3.2
トナー-M	141	125	0.61	5.5	6.5	1.70	0.92	6.0	57	5000	62	1.70	2.1

[0127] (Example 1 of photo conductor manufacture) aluminum cylinder with a diameter of 30mm was used as the base as a photo conductor. The laminating of the layer of a configuration as shown in drawing 3 was carried out to this with sequential dip painting cloth, and the photo conductor was produced.

[0128] (1) A conductive enveloping layer : let what distributed the powder of tin oxide and titanium oxide to phenol resin be a subject. 15 micrometers of thickness.

[0129] (2) Under-coating layer : let denaturation nylon and copolyamide be subjects. 0.6 micrometers of thickness.

[0130] (3) Charge generating layer : let what distributed the azo pigment which has absorption in a long wavelength region to butyral resin be a subject. 0.6 micrometers of thickness.

[0131] (4) Charge transportation layer : what dissolved the hole conveyance nature triphenylamine compound in polycarbonate resin (molecular weight 20,000 by the male WARUDO viscosity method) with the mass ratio of 8:10 was made into the subject, 10 mass % addition of Pori ethylene tetrafluoride fine particles (particle size of 0.2 micrometers) was further done to the total solid content, and it distributed to homogeneity. 25 micrometers of thickness. The contact angle over water was 95 degrees.

[0132] In addition, as for equipment, measurement of a contact angle used Consonance Interface Science and a contact angle meter CA-DS mold using pure water.

[0133] (Example 2 of photo conductor manufacture) The photo conductor was similarly produced without adding Pori ethylene tetrafluoride fine particles in the example 1 of photo conductor manufacture. The contact angle over water was 74 degrees.

[0134] (Example 3 of photo conductor manufacture) The charge generating layer produced the photo conductor according to the example 1 of photo conductor manufacture. What dissolved the hole conveyance nature triphenylamine compound in polycarbonate resin with the mass ratio of 10:10 was used for the charge transportation layer. 20 micrometers of thickness. Pori ethylene tetrafluoride fine particles (particle size of 0.2 micrometers) were added 30% to the total solid content to the structure which furthermore dissolved the same ingredient with the mass ratio of 5:10 as a protective layer on it, and the spray coat was carried out on the charge transportation layer using what was distributed to homogeneity. 5 micrometers of thickness. The contact angle over water was 102 degrees.

[0135] As example 1 image-formation equipment, what is shown in general in drawing 1 and drawing 2 was used.

[0136] It was referred to as umbra potential  $V_d = -700V$  and bright section potential  $V_L = -210V$ , using the organic photo conductor (OPC) drum of the example 3 of photo conductor manufacture as electrostatic latent-image support. The gap of a photoconductor drum and a development sleeve is set to 300 micrometers. About 7 micrometers of thickness of the following configuration as toner support, The JIS center line average of roughness height ( $R_a$ ) The development sleeve in which the 0.8-micrometer resin layer was formed on the aluminum cylinder of diameter 16phi whose front face is a mirror plane is used. The thickness of 1.0mm and the blade made of polyurethane rubber of 10mm of free length were made to contact with the linear pressure of 14.7 N/m (15 g/cm) as development magnetic pole 95mT (950 gauss) and toner specification-part material.

[0137]

Phenol resin The 100 sections Graphite (particle size of about 7 micrometers) The 90 sections Carbon black The ten sections [0138] Subsequently, direct-current bias component  $V_{dc} = -500V$ , AC bias component  $V_P - P = 1200V$  to superimpose, and  $f = 2000Hz$  were used as development bias. Moreover, peripheral speed of a development sleeve was made into 150% of speed (72 mm/sec) to photo conductor peripheral speed (48 mm/sec) in the forward direction (as a hand of cut, it is hard flow).

[0139] Moreover, an imprint roller like drawing 7 (the volume-resistivity value cm of 108ohms of the product made of ethylene-propylene rubber which distributed conductive carbon, and a conductive elastic layer, the surface rubber degree of hardness of 24 degrees, the diameter of 20mm, and contact pressure 49 N/m (50 g/cm) were made into uniform velocity to photo conductor peripheral speed (48 mm/sec), +2000V were impressed as imprint bias, the magnetic toner A was used as a toner, and image output was performed under 23 degrees C and the 65%RH environment.) As a transfer paper, the paper of 75g/m<sup>2</sup> was used.

[0140] The good image which the imprint effectiveness from the photo conductor at this time to imprint material shows 97% and high imprint effectiveness, does not have an omission during the imprint of an alphabetic character or Rhine, either, and does not have spilling on an image was obtained.

[0141] In addition, in this invention, evaluation of spilling is spilling evaluation with the detailed thin line in connection with the image quality of a graphical image, and is spilling evaluation in nearby spilling or 100 micrometer width-of-face Rhine of cones from spilling in an alphabetic character or Rhine.

[0142] Moreover, although imprint nature taped and stripped off the imprint toner on the photo conductor of solid black on the Mylar tape and stuck it in the paper, the numeric value which deducted the Macbeth concentration from the Macbeth concentration although only the tape was stuck estimated it.

[0143] Furthermore, when image output and photo conductor \*\*\*\*\* were continuously measured by the thickness gage to 6000 sheets, it could delete and there were very few amounts as 0-1 micrometer.

[0144] Image output was performed on the same equipment and conditions as an example 1 except having used the OPC drum of the example 1 of photo conductor manufacture as electrostatic latent-image support, using the toner B of the example 2 of toner manufacture as example 2 toner.

[0145] The good image which the imprint effectiveness from the photo conductor at this time to imprint material shows 95% and high imprint effectiveness, does not have an omission during the imprint of an alphabetic character or Rhine, either, and does not have spilling on an image was obtained.

[0146] Image output was performed on the same equipment and conditions as an example 2 except using the toner G of the toner manufacture 7 as example of comparison 1 toner. Consequently, the imprint effectiveness from a photo conductor to imprint material became 89%, and was low. [ of the use effectiveness of a toner ] Moreover, it was the image with which an omission is a little conspicuous during the imprint of an alphabetic character or Rhine.

[0147] Image output was performed on the same equipment and conditions as an example 1 except having used the toner I of the example 9 of toner manufacture as example of comparison 2 toner, and having used the OPC drum of the example 2 of photo conductor manufacture as electrostatic latent-image support. Consequently, the imprint effectiveness from a photo conductor to imprint material became 85%, was bad compared with the example 1, and was an image with very a little much the imprint extraction injury of an alphabetic character or Rhine many and spilling. [ of imprint effectiveness ]



[0148] It carried out like the example 2 of a comparison except using the magnetic toner J instead of the magnetic toner A as example of comparison 3 toner. Consequently, imprint effectiveness was as low as less than 70%, and Rhine was thin and was the poor image with many omissions which scattered during the imprint of an alphabetic character or Rhine.

[0149] The development sleeve which formed about 7 micrometers of thickness of the following configuration and a JIS center line average granularity (Ra)1.5micrometer resin layer as an example 3 – 6 toner support on the stainless steel cylinder of diameter 16phi which carried out blasting of the front face was produced.

[0150]

– Phenol resin The 100 sections – graphite (particle size of about 3 micrometers) The 45 sections – carbon black The five sections [0151] Image output was performed on the same equipment and conditions as an example 1 except rotating the forward direction, using the magnetic toners C, D, E, and F of the examples 3–6 of toner manufacture as this development sleeve and a toner, being referred to as direct-current bias component  $V_{dc}=-500V$ , AC bias component  $V_{pp}=1100V$  to superimpose, and  $f=2000Hz$  as development bias, and using ratio  $V_t/V$  of the peripheral speed  $V_t$  of a development sleeve, and photo conductor peripheral speed as 2.0.

Consequently, in the magnetic toners C and D, the good image which does not have an omission during the imprint of an alphabetic character or Rhine with sufficient imprint effectiveness like an example 1, either, and does not have spilling on an image was obtained. Moreover, in the magnetic toners E and F, although concentration was a little thin and imprint effectiveness was also a little worse than the example 1, the good image which does not have an omission during the imprint of an alphabetic character or Rhine with sufficient imprint effectiveness satisfactory almost like an example 1 practically, either, and does not have spilling on an image was obtained.

[0152] The magnetic toner H of the example 8 of toner manufacture was used as example 7 toner, and the good image which performs image output on the same equipment and conditions as an example 1, does not have an omission during the imprint of an alphabetic character or Rhine with sufficient imprint effectiveness like an example 1, either, and does not have spilling on an image was obtained except being referred to as direct-current bias component  $V_{dc}=-450V$ , AC bias component  $V_{pp}=1300V$  to superimpose, and  $f=2000Hz$  as development bias.

[0153] Image output was performed on the same equipment and conditions as an example 2 except having performed 2 component MAG brush development, using the toner L of the example 12 of toner manufacture as example 8 toner. Consequently, the good image which does not have an omission during the imprint of an alphabetic character or Rhine with sufficient imprint effectiveness, either, and does not have spilling on an image like an example 2 was obtained.

[0154] Image output was performed on the same equipment and same conditions as an example 8 except having used the toner K of the example 11 of toner manufacture as example of comparison 4 toner. Consequently, it was the image with which imprint effectiveness falls with 89% and with which an alphabetic character and the inside omission in Rhine are a little conspicuous.

[0155] Image output was performed on the same equipment as an example 1, and conditions except using the magnetic toner M of the example 13 of toner manufacture instead of the magnetic toner A as example 9 toner. The good image which the imprint effectiveness from the photo conductor at this time to imprint material shows 96% and high imprint effectiveness, does not have an omission during the imprint of an alphabetic character or Rhine, either, and does not have spilling on an image was obtained.

[0156]

[Effect of the Invention] According to this invention, it is the toner which has the toner particle by which the coloring agent was distributed at least in binding resin, and non-subtlety fine particles. The value of shape factor  $SF-1$  measured with the image-analysis equipment of this toner is  $120 \leq SF-1 \leq 160$ . the value of shape factor  $SF-2$  —  $115 \leq SF-2 \leq 140$  — it is — a ratio — with the specific surface area  $S_b$  ( $m^2/cm^3$ ) per [ which the values of  $B/A$  are 0.35–0.85 and was measured by the BET adsorption method of this toner ] unit volume The relation of the specific surface area  $S_t$  per [ which computed the toner from the weighted mean particle size at the time of assuming that it is a real ball ] unit volume ( $m^2/cm^3$ ) is the following conditions.  $3.0 \leq S_b/S_t \leq 7.0$  The toner characterized by having satisfied  $S_b \geq S_t \times 1.5 + 1.5$  etc., and the development process which forms the toner image which used this toner on electrostatic latent-image support, It becomes possible to improve an omission and imprint effectiveness during an imprint, holding high image concentration and latent-image repeatability by using the image formation approach using the electrophotography equipment which has the imprint process imprinted to up to this imprint material contacting the imprint member by which this toner image is impressed to the electrical potential difference to imprint material. Furthermore, a high-definition and sharp image is obtained.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the schematic diagram showing an example of the suitable image formation equipment for this invention.

[Drawing 2] It is the schematic diagram showing an example of the development counter for 1 component development.

[Drawing 3] It is the schematic diagram showing an example of the configuration of the photo conductor used for this invention.

[Drawing 4] It is the schematic diagram of the amount measuring device of electrifications which measures the amount of electrifications of the toner used for this invention.

[Drawing 5] It is drawing showing the faulty image (b) which escaped from during the good image (a) which falls out during "imprint and does not have ", and "imprint, and which "has produced.

[Drawing 6] It is drawing in shape factor SF-1 and SF-2 showing the range of this invention.

[Drawing 7] It is the schematic diagram showing an example of a contact imprint member.

[Description of Notations]

100 Photo Conductor (Electrostatic Latent-Image Support)

102 Development Sleeve (Toner Support)

103 Contact Blade

104 Magnet Roller

114 Imprint Electrification Roller

116 Cleaner

117 Primary Electrification Roller

140 Development Counter

141 Rabble

---

[Translation done.]



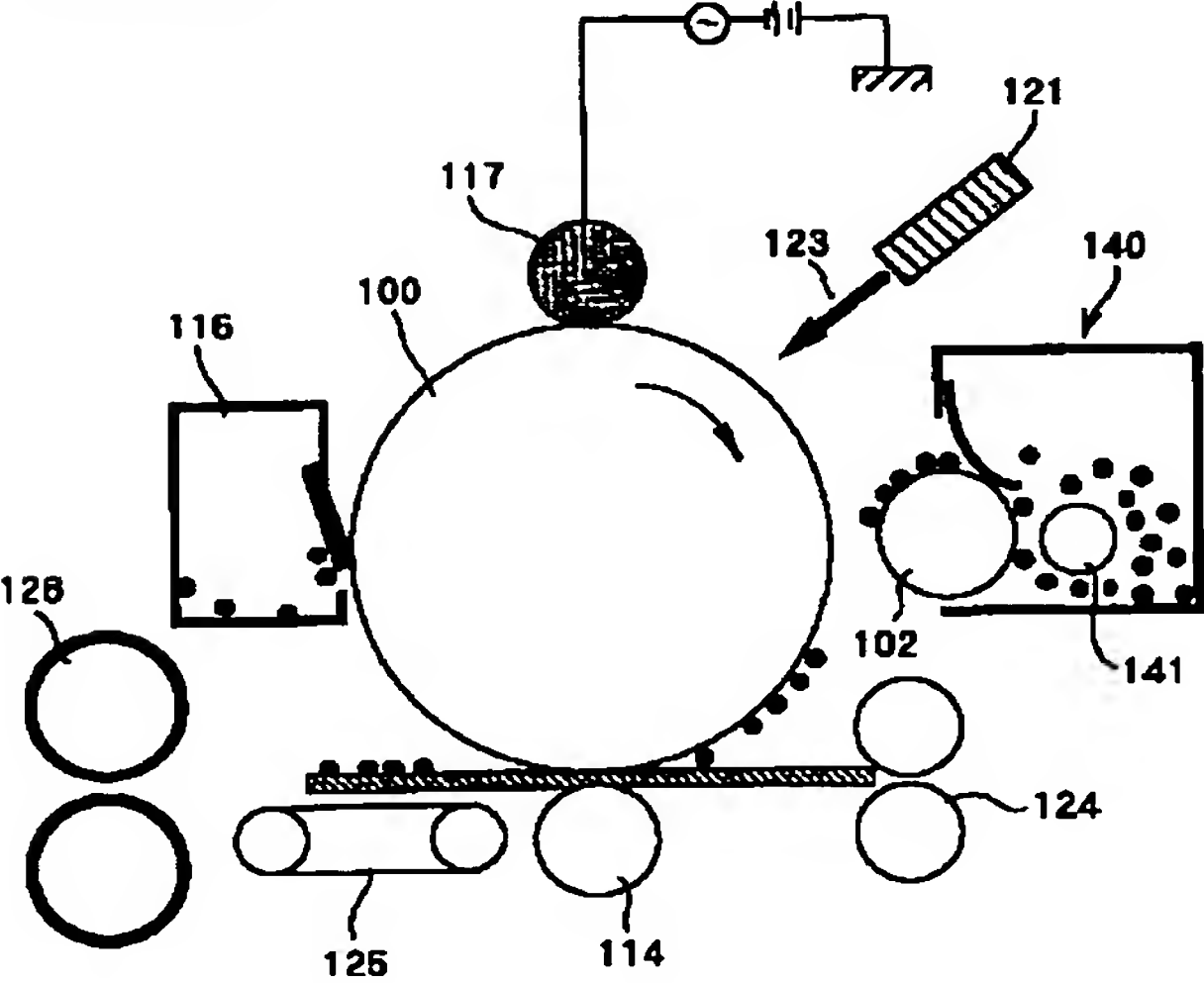
\*NOTICES\*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

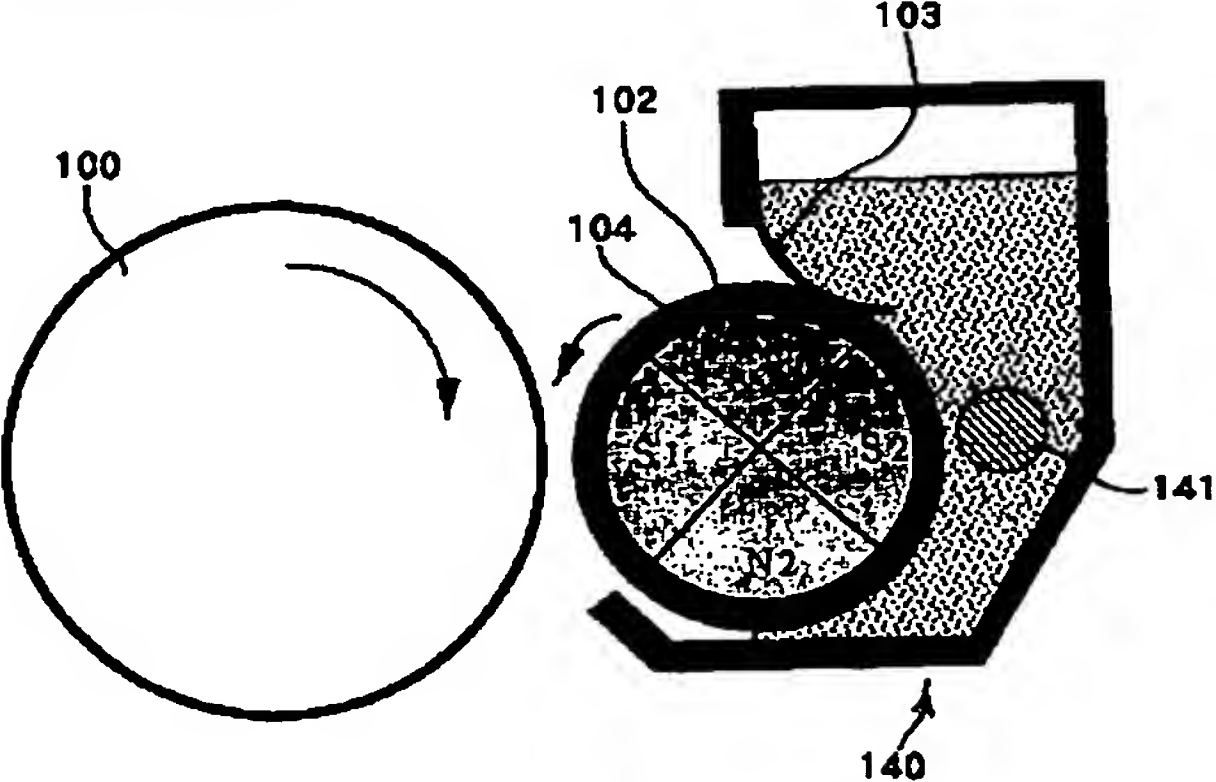
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

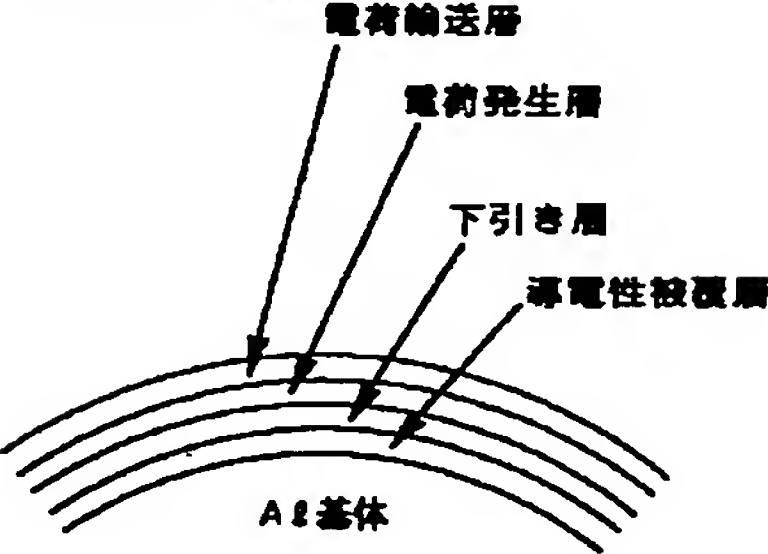
[Drawing 1]



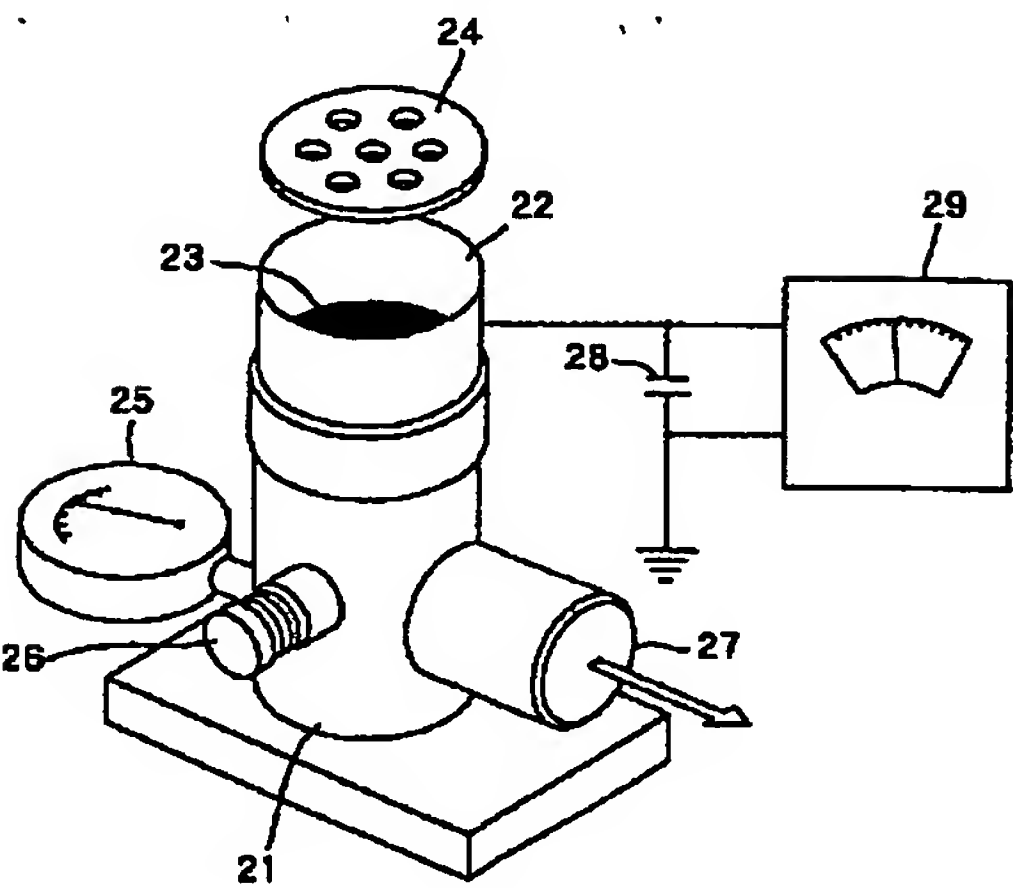
[Drawing 2]



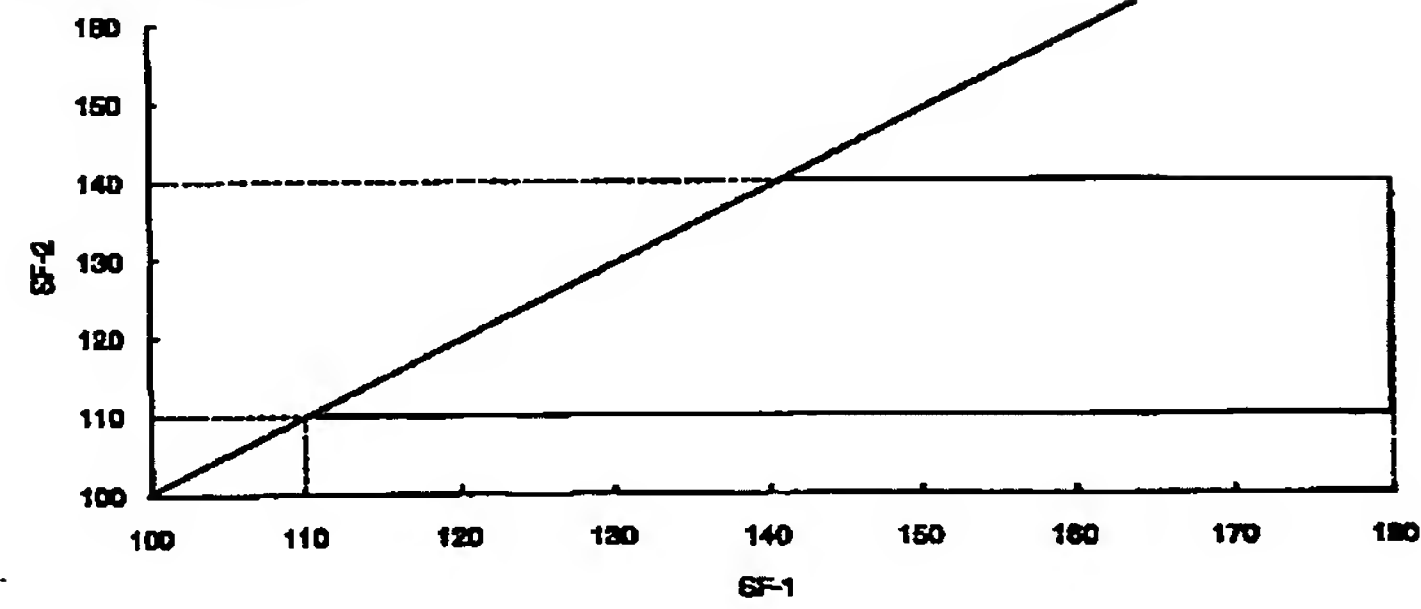
[Drawing 3]



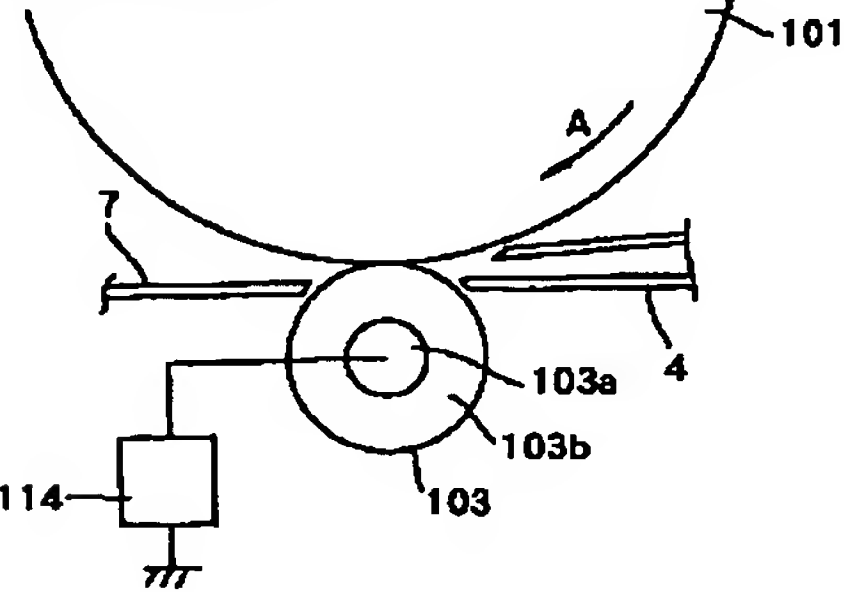
[Drawing 4]



[Drawing 6]

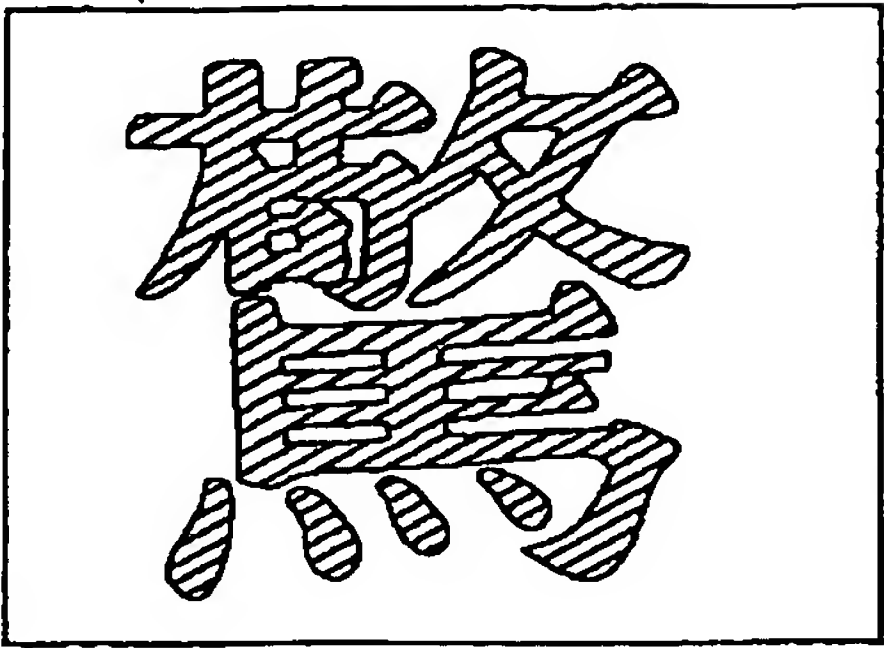


[Drawing 7]

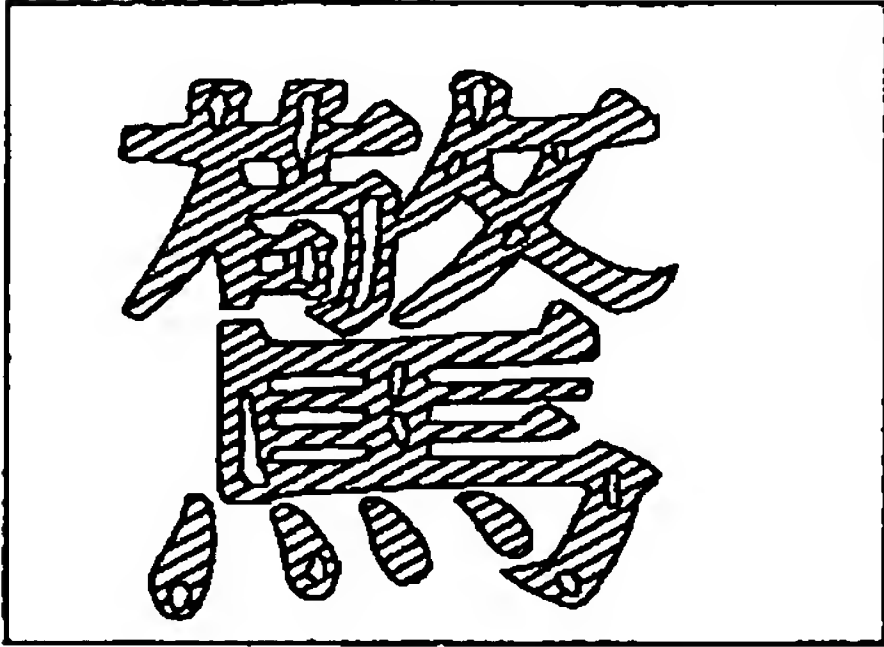


[Drawing 5]

(a)



(b)



[Translation done.]



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3372698号

(P3372698)

(45)発行日 平成15年 2 月 4 日 (2003. 2. 4)

(24)登録日 平成14年11月22日 (2002. 11. 22)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I
G 0 3 G 9/08		G 0 3 G 9/08
	3 7 4	
5/05	1 0 4	5/05
5/147	5 0 4	5/147
9/083		9/08
		1 0 1
		請求項の数32(全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-93165	(73)特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日	平成7年3月28日(1995. 3. 28)	(72)発明者	久木元 力 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ ヤノン株式会社内
(65)公開番号	特開平8-278656	(72)発明者	浦和 茂登男 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ ヤノン株式会社内
(43)公開日	平成8年10月22日(1996. 10. 22)	(72)発明者	野沢 圭太 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ ヤノン株式会社内
審査請求日	平成11年2月25日(1999. 2. 25)	(74)代理人	100059410 弁理士 豊田 善雄 (外1名)
(31)優先権主張番号	特願平7-45121		
(32)優先日	平成7年2月10日(1995. 2. 10)		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
		審査官	浅野 美奈

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 トナー及び画像形成方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂中に着色剤が分散されたトナー粒子と無機微粉体を有するトナーであり、該トナーの画像解析装置で測定した形状係数SF-1の値が $1.20 \leq SF-1 \leq 1.60$ であり、形状係数SF-2の値が $1.15 \leq SF-2 \leq 1.40$ であり、SF-2の値\* $3.0 \leq Sb/St \leq 7.0$ を満足し、比表面積Sbが、 $3.2 \sim 6.8 (m^2/cm^3)$ であることを特徴とするトナー。

【請求項2】 該トナーが結着樹脂100質量部に対し、磁性体30～200質量部を含有する磁性トナーであることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 該トナーに含有される無機微粉体がチタニア、アルミナ、シリカあるいはその複酸化物の中から選ばれる1種以上の無機微粉体であることを特徴とする

2

\* から100を引いた値BとSF-1の値から100を引いた値Aとの比 $B/A$ の値が $0.35 \sim 0.85$ 以下であり、該トナーのBET法によって測定された単位体積あたりの比表面積Sb ( $m^2/cm^3$ )と、トナーを真球と仮定した際の重量平均粒径から算出した単位体積あたりの比表面積St ( $m^2/cm^3$ )の関係が下記条件 $Sb \geq St \times 1.5 + 1.5$

請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項4】 該トナーに含有される無機微粉体が疎水化処理されているものであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のトナー。

【請求項5】 該トナーに含有される疎水化無機微粉体が少なくともシリコンオイルで処理したものであることを特徴とする請求項4に記載のトナー。

【請求項6】 該トナーに含有される該無機微粉体は、

一次粒径が 30 nm 以下であり、かつ該トナーは、30 nm を超える微粉体をさらに有していることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 7】 該 30 nm を超える微粉体は、無機微粉体であることを特徴とする請求項 6 に記載のトナー。

【請求項 8】 該 30 nm を超える微粉体は、樹脂微粉体であることを特徴とする請求項 6 に記載のトナー。

【請求項 9】 該 30 nm を超える微粉体は、実質的に球形であることを特徴とする請求項 6 乃至 8 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 10】 該トナーの GPC で測定される分子量分布において、低分子量側のピークが 3000～15000 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 11】 該トナー粒子の BET 法によって測定された体積あたりの比表面積が  $1.2 \sim 2.5 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$  であることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 12】 該トナー粒子の 1 nm～100 nm の細孔の積算細孔面積比率曲線における 60% 細孔半径が 3.5 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 13】 トナーが、トナー担持体上のトナー層 \*  $3.0 \leq S_b / S_t \leq 7.0$  を満足し、比表面積  $S_b$  が、 $3.2 \sim 6.8 \text{ (m}^2 / \text{cm}^3)$  であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 16】 該トナーが結着樹脂 100 質量部に対し、磁性体 30～200 質量部を含有する磁性トナーであることを特徴とする請求項 15 に記載の画像形成方法。

【請求項 17】 該トナーに含有される無機微粉体がチタニア、アルミナ、シリカあるいはその複酸化物の中から選ばれる 1 種以上の無機微粉体であることを特徴とする請求項 15 又は 16 に記載の画像形成方法。

【請求項 18】 該トナーに含有される無機微粉体が疎水化処理されているものであることを特徴とする請求項 15 乃至 17 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 19】 該トナーに含有される疎水化無機微粉体が少なくともシリコンオイルで処理したものであることを特徴とする請求項 18 に記載の画像形成方法。

【請求項 20】 該トナーに含有される該無機微粉体は、一次粒径が 30 nm 以下であり、かつ該トナーは、30 nm を超える微粉体をさらに有していることを特徴とする請求項 15 乃至 19 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 21】 該 30 nm を超える微粉体は、無機微粉体であることを特徴とする請求項 20 に記載の画像形成方法。

【請求項 22】 該 30 nm を超える微粉体は、樹脂微粉体であることを特徴とする請求項 20 に記載の画像形

\* 厚を弾性ブレードにより規制する工程を有する画像形成方法に用いられるトナーであることを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 14】 トナーが、転写ローラ又は転写ベルトを有する装置による接触転写工程を有する画像形成方法に用いられるトナーであることを特徴とする請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 15】 静電潜像を現像して静電潜像担持体上にトナー像を形成する現像工程と、該トナー像を、電圧が印加されている転写部材を転写材に接触させながら該転写材上へ転写する接触転写工程を有する電子写真装置を用いる画像形成方法において、該トナーは少なくとも結着樹脂中に着色剤が分散されたトナー粒子と無機微粉体を有するトナーであり、該トナーの画像解析装置で測定した形状係数  $SF-1$  の値が  $1.20 \leq SF-1 \leq 1.60$  であり、形状係数  $SF-2$  の値が  $1.15 \leq SF-2 \leq 1.40$  であり、 $SF-2$  の値から 100 を引いた値  $B$  と  $SF-1$  の値から 100 を引いた値  $A$  との比  $B/A$  の値が  $0.35 \sim 0.85$  以下であり、該トナーの BET 法によって測定された単位体積あたりの比表面積  $S_b \text{ (m}^2 / \text{cm}^3)$  と、トナーを真球と仮定した際の重量平均粒径から算出した単位体積あたりの比表面積  $S_t \text{ (m}^2 / \text{cm}^3)$  の関係が下記条件  $S_b \geq S_t \times 1.5 + 1.5$  成方法。

【請求項 23】 該 30 nm を超える微粉体は、実質的に球形であることを特徴とする請求項 20 乃至 22 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 24】 該トナーの GPC で測定される分子量分布において、低分子量側のピークが 3000～15000 の範囲にあることを特徴とする請求項 15 乃至 23 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 25】 該トナー粒子の BET 法によって測定された体積あたりの比表面積が  $1.2 \sim 2.5 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$  であることを特徴とする請求項 15 乃至 24 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 26】 該トナー粒子の 1 nm～100 nm の細孔の積算細孔面積比率曲線における 60% 細孔半径が 3.5 nm 以下であることを特徴とする請求項 15 乃至 25 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 27】 該静電潜像担持体の表面の接触角が 85 度以上であることを特徴とする請求項 15 乃至 26 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 28】 該静電潜像担持体の表面にフッ素を含む物質を含有することを特徴とする請求項 27 に記載の画像形成方法。

【請求項 29】 該静電潜像担持体の表面のフッ素を含む物質が、フッ素を含む微粉体であることを特徴とする請求項 28 に記載の画像形成方法。

【請求項 30】 転写部材が転写ローラまたは転写ベル



トであることを特徴とする請求項 1 5 乃至 2 9 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 3 1】 該電子写真装置は、トナー担持体上のトナー層厚を規制するための弾性ブレードを有することを特徴とする請求項 1 5 乃至 3 0 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 3 2】 トナー担持体に交番電界を印加しながら現像工程をおこなうことを特徴とする請求項 3 1 に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法などを利用した記録方法に用いられるトナー及び画像形成方法に関するものである。詳しくは、本発明は、予め静電潜像担持体上にトナー像を形成後、転写材上に転写させて画像形成する、複写機、プリンター、ファックスに用いられるトナー及び画像形成方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により像担持体（感光体）上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像を行なって可視像とし、必要に応じて紙などの転写材にトナー像を転写した後、熱・圧力等により転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。

【0 0 0 3】 電氣的潜像を可視化する方法としては、カスケード現像法、磁気ブラシ現像法、加圧現像方法等が知られている。さらには、磁性トナーを用い、中心に磁極を配した回転スリーブを用い感光体上とスリーブ上の間を電界にて飛翔させる方法も用いられている。

【0 0 0 4】 一成分現像方式は二成分方式のようにガラスビーズや鉄粉等のキャリア粒子が不要な為、現像装置自体を小型化・軽量化出来る。さらには、二成分現像方式はキャリア中のトナーの濃度を一定に保つ必要がある為、トナー濃度を検知し必要量のトナーを補給する装置が必要である。よって、ここでも現像装置が大きく重くなる。一成分現像方式ではこのような装置は必要とならない為、やはり小さく軽く出来るため好ましい。

【0 0 0 5】 また、プリンター装置は LED、LBP プリンターが最近の市場の主流になっており、技術の方向としてより高解像度即ち、従来 2 4 0、3 0 0 d p i であったものが 4 0 0、6 0 0、8 0 0 d p i となって来ている。従って現像方式もこれにともなってより高精細が要求されてきている。また、複写機においても高機能化が進んでおり、そのためデジタル化の方向に進みつつある。この方向は、静電荷像をレーザーで形成する方法が主である為、やはり高解像度の方向に進んでおり、ここでもプリンターと同様に高解像・高精細の現像方式が要求されてきている。このためトナーの小粒径化が進んでおり、特開平 1 - 1 1 2 2 5 3 号公報、特開平 1 - 1

9 1 1 5 6 号公報、特開平 2 - 2 1 4 1 5 6 号公報、特開平 2 - 2 8 4 1 5 8 号公報、特開平 3 - 1 8 1 9 5 2 号公報、特開平 4 - 1 6 2 0 4 8 号公報などでは特定の粒度分布の粒径の小さいトナーが提案されている。

【0 0 0 6】 現像工程で感光体上に形成されたトナー像は転写工程で転写材に転写されるが、感光体上に残った転写残トナーはクリーニング工程でクリーニングされ、廃トナー容器にトナーは蓄えられる。このクリーニング工程については、従来ブレードクリーニング、ファークリクリーニング、ローラークリーニング等が用いられていた。装置面からみると、かかるクリーニング装置を具備するために装置が必然的に大きくなり装置のコンパクト化を目指すときのネックになっていた。さらには、エコロジーの観点より、トナーの有効活用と言う意味で廃トナーの少ないシステムが望まれており、転写効率の良いトナーが求められていた。

【0 0 0 7】 特開昭 6 1 - 2 7 9 8 6 4 号公報においては形状係数 S F - 1 及び S F - 2 を規定したトナーが提案されている。しかしながら、該公報には転写に関してなんの記載もなく、また、実施例を行った結果、転写効率が低く、さらなる改良が必要である。

【0 0 0 8】 さらに、特開昭 6 3 - 2 3 5 9 5 3 号公報においては機械的衝撃力により球形化した磁性トナーが提案されている。しかしながら、転写効率はいまだ不十分であり、さらなる改良が必要である。

【0 0 0 9】 また、近年では環境保護の観点から、従来から使用されているコロナ放電を利用した一次帯電及び転写プロセスから感光体当接部材を用いた一次帯電、転写プロセスが主流となりつつある。

【0 0 1 0】 例えば、特開昭 6 3 - 1 4 9 6 6 9 号公報や特開平 2 - 1 2 3 3 8 5 号公報が提案されている。これらは、接触帯電方法や接触転写方法に関するものであるが、静電潜像担持体に導電性弾性ローラーを当接し、該導電性ローラーに電圧を印加しながら該静電潜像担持体を一様に帯電し、次いで露光、現像工程によってトナー像を得た後該静電潜像担持体に電圧を印加した別の導電性ローラーを押圧しながらその間に転写材を通過させ、該静電潜像担持体上のトナー画像を転写材に転写した後、定着工程を経て転写画像を得ている。

【0 0 1 1】 しかしながら、このようなコロナ放電を用いないローラー転写方式においては、転写部材が転写時に転写部材を介して感光体に当接されるため、感光体上に形成されたトナー像を転写材へ転写する際にトナー像が圧接され、所謂転写中抜けと称される部分的な転写不良の問題が生じる（図 5 参照）。

【0 0 1 2】 さらに、ローラー帯電方式においては、帯電ローラーと静電潜像担持体間に発生する放電による静電潜像担持体表面の物理的・化学的な作用がコロナ帯電方式に比較して大きく、特に有機感光体／ブレードクリーニングとの組合せにおいて、感光体表面劣化に起因す

10

20

30

40

50



る摩耗が生じやすく、寿命に問題があった（直接帯電／有機感光体／一成分磁性現像方法／当接転写／ブレードクリーニングの組合せは、画像形成装置の低コスト化および小型軽量化が容易であるため、低価格・小型軽量が要求される分野の複写機、プリンター、ファクシミリ等において主流の方式である。）。

【0013】従って、このような画像形成方法に用いられるトナーと感光体は離型性に優れたものであることが要求されていた。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の従来技術の問題点を解決したトナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0015】すなわち本発明の目的は、転写性に優れ、転写残トナーが少なく、ローラー転写方式においても転写中抜けが発生しないか、又はこれらの現象が抑制されたトナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0016】さらに本発明の目的は、離型性並びに滑りに優れ、これら機能が長期間および多数枚プリント後においても感光体削れが少なく、長寿命である像担持体\*

$$3. 0 \leq S_b / S_t \leq 7. 0$$

を満足し、比表面積  $S_b$  が、 $3. 2 \sim 6. 8 \text{ (m}^2/\text{cm}^3\text{)}$  であることを特徴とするトナーに関する。

【0019】本発明は、静電潜像を現像して静電潜像担持体上にトナー像を形成する現像工程と、該トナー像を、電圧が印加されている転写部材を転写材に接触させながら該転写材上へ転写する接触転写工程を有する電子写真装置を用いる画像形成方法において、該トナーは少なくとも結着樹脂中に着色剤が分散されたトナー粒子と無機微粉体を有するトナーであり、該トナーの画像解析※30

$$3. 0 \leq S_b / S_t \leq 7. 0$$

を満足し、比表面積  $S_b$  が、 $3. 2 \sim 6. 8 \text{ (m}^2/\text{cm}^3\text{)}$  であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0020】本発明において、形状係数を示す  $SF-1$ 、 $SF-2$  とは、例えば日立製作所製  $FE-SEM$  ( $S-800$ ) を用い、 $1000$  倍に拡大した  $2 \mu m$  以上のトナー像を  $100$  個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して、例えばニコレ社製画像解析装置 ( $Luzex III$ ) に導入し解析を行い下式より算出し得られた値を形状係数  $SF-1$ 、 $SF-2$  と定義する。

【0021】

【数1】

$$SF-1 = \frac{(MXLNG)^2}{AREA} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

$$SF-2 = \frac{(PERIME)^2}{AREA} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

【0022】（式中、 $MXLNG$  は粒子の絶対最大長、

\* に用いるトナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0017】さらに本発明の目的は、静電潜像担持体に圧接する部材の汚染による帯電異常や画像欠陥が発生しないか、又はこれらの現象が抑制されたトナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、少なくとも結着樹脂中に着色剤が分散されたトナー粒子と無機微粉体を有するトナーであり、該トナーの画像解析装置で測定した形状係数  $SF-1$  の値が  $120 \leq SF-1 \leq 160$  であり、形状係数  $SF-2$  の値が  $115 \leq SF-2 \leq 140$  であり、 $SF-2$  の値から  $100$  を引いた値  $B$  と  $SF-1$  の値から  $100$  を引いた値  $A$  との比  $B/A$  の値が  $0. 35 \sim 0. 85$  以下であり、該トナーの  $BET$  法によって測定された単位体積あたりの比表面積  $S_b \text{ (m}^2/\text{cm}^3\text{)}$  と、トナーを真球と仮定した際の重量平均粒径から算出した単位体積あたりの比表面積  $S_t \text{ (m}^2/\text{cm}^3\text{)}$  の関係が下記条件

$$S_b \geq S_t \times 1. 5 + 1. 5$$

※装置で測定した形状係数  $SF-1$  の値が  $120 \leq SF-1 \leq 160$  であり、形状係数  $SF-2$  の値が  $115 \leq SF-2 \leq 140$  であり、 $SF-2$  の値から  $100$  を引いた値  $B$  と  $SF-1$  の値から  $100$  を引いた値  $A$  との比  $B/A$  の値が  $0. 35 \sim 0. 85$  以下であり、該トナーの  $BET$  法によって測定された単位体積あたりの比表面積  $S_b \text{ (m}^2/\text{cm}^3\text{)}$  と、トナーを真球と仮定した際の重量平均粒径から算出した単位体積あたりの比表面積  $S_t \text{ (m}^2/\text{cm}^3\text{)}$  の関係が下記条件

$$S_b \geq S_t \times 1. 5 + 1. 5$$

$PERIME$  は粒子の周囲長、 $AREA$  は粒子の投影面積を示す。）

【0023】形状係数  $SF-1$  はトナー粒子の丸さの度合を示し、形状係数  $SF-2$  はトナー粒子凹凸の度合を示している。

【0024】トナーの形状係数  $SF-1$  が  $110$  以下の時あるいはトナーの球状係数  $SF-2$  が  $110$  以下の時、及び比  $B/A$  の値が  $1. 0$  を超えるときは、一般にクリーニング不良が発生しやすく、トナーの形状係数  $SF-1$  が  $180$  を超えると、球形から離れて不定形に近づき、現像器内でトナーが破碎され易く、粒度分布が変動したり、帯電量分布がブロードになりやすく地かぶりや反転かぶりが生じやすい。また、 $SF-2$  が  $140$  を超えると、静電像保持体から転写材への転写時におけるトナー像の転写効率の低下、および文字やライン画像の転写中抜けを招き好ましくない。この際、粉碎法で製造したトナーが好ましく用いられる。前述の如く、好ましくは  $SF-1$  が  $120 \sim 160$  であり、 $SF-2$  が  $115 \sim 140$  であり、比  $B/A$  の値が  $0. 35 \sim 0. 85$

である。

【0025】また、比 $B/A$ の値は図6において、原点を通る直線の傾きを示し、この値が0.35～0.85であることが、現像性を維持しながら転写性を向上させるために、好ましい。

【0026】また、さらにトナー粒子表面に無機微粉体を有することで、転写効率の向上及び文字やライン画像の転写中抜けが改善される。この時、BET法によって測定された単位体積あたりの比表面積 $S_b$ と、トナーを真球と仮定した際の重量平均粒径( $D_v$ )から算出した単位体積あたりの比表面積 $S_t$ ( $S_t = 6/D_v$ )の関係が $3.0 \leq S_b/S_t \leq 7.0$ かつ、 $S_b \geq S_t \times 1.5 + 1.5$ であることが好ましく、さらに $S_b$ が $3.2 \sim 6.8 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ (より好ましくは $3.4 \sim 6.3 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ )であることがよい。

【0027】上記比率が3.0倍未満であると転写効率が不十分であり、7.0倍を超えると画像濃度が低下する。これはトナー粒子に添加される無機微粒子がトナー粒子とトナー像担持体との間でスペーサーとして有効に挙動することに因ると考えられる。

【0028】上記範囲のトナーの比表面積は、トナー粒子の比表面積とトナー粒子に添加する無機微粉体の比表面積、添加量及び添加混合強度を制御することで達成される。添加混合強度が強すぎると、無機微粒子がトナー粒子中に埋め込まれてしまい、転写効率の向上が不十分である。

【0029】さらには無機微粉体が有効に使われるためにトナー粒子の体積あたりの比表面積 $S_r$ が $1.2 \sim 2.5 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ (好ましくは $1.4 \sim 2.1 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ )であり、トナーを真球と仮定した際の重量平均粒径から計算される体積あたりの理論比表面積の1.5～2.5倍であることが良い。

【0030】また、無機微粉体の添加によって、比表面積は $1.5 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 以上増加することが好ましい。無機粒子を添加する前のトナー粒子の $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ の細孔の積算細孔面積比率曲線における60%細孔半径が $3.5 \text{ nm}$ 以下であるほうがよい。この際、トナーのBET比表面積 $S_b$ とトナー粒子のBET比表面積 $S_r$ の比 $S_b/S_r$ の値は2～5の範囲にあることが好ましい。

【0031】これらは、トナー粒子に添加される無機微粉体の一次粒径以上の、トナー粒子中の細孔を減ずることによって、該無機微粉体がさらに有効に挙動し、転写効率を向上させるものと考えられる。

【0032】比表面積はBET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1(湯浅アイオニクス社製)を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出した。また、60%細孔半径は、脱離側の細孔半径に対する積算細孔面積比率曲線から求めた。オートソープ1においては細孔分布の計算はBar

rett, Joyner & Harenda (B. J. H.) によって考えられたB. J. H法で行う。

【0033】更に高画質化のためより微小な潜像ドットを忠実に現像するために、トナー粒子は重量平均径が $4 \mu\text{m} \sim 9 \mu\text{m}$ であることが好ましい。重量平均径が $4 \mu\text{m}$ 未満のトナー粒子においては、転写効率の低下から感光体上に転写残のトナーが多く、さらに、カブリ・転写不良に基づく画像の不均一ムラの原因となりやすく、本発明で使用するトナーには好ましくない。また、トナー粒子の重量平均径が $9 \mu\text{m}$ を超える場合には、文字やライン画像の飛び散りが生じやすい。

【0034】トナーの平均粒径及び粒度分布はコールターカウンターTA-II型あるいはコールターマルチサイザー(コールター社製)等を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びPC9801パーソナルコンピュータ(NEC製)を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。たとえば、ISOTON R-II(コールターサイエンティフィックジャパン社製)が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤(好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩)を0.1～5ml加え、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない前記コールターカウンターTA-II型によりアパーチャーとして $100 \mu\text{m}$ アパーチャーを用いて、 $2 \mu\text{m}$ 以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それから、本発明に係わる体積分布から求めた体積基準の重量平均粒径( $D_v$ )、個数分布から求めた個数基準の長さ平均粒径( $D_l$ )を求めた。

【0035】また、本発明に係わるトナーの単位体積あたりの帯電量(二成分法)は $30 \sim 80 \text{ C}/\text{m}^3$ (より好ましくは $40 \sim 70 \text{ C}/\text{m}^3$ )であることが、電圧を印加した転写部材を用いる転写方法において転写効率を向上させる上で好ましい。

【0036】本発明におけるトナーの二成分法による帯電量(二成分トリボ)の測定法を以下に示す(図4)。

【0037】 $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度60%環境下、キャリアとしてEFV200/300(パウダーテック社製)を用い、キャリア9.5gにトナー0.5gを加えた混合物を50～100ml容量のポリエチレン製の瓶に入れ50回手で震盪する。次いで、底に500メッシュのスクリーン23のある金属製の測定容器22に前記混合物1.0～1.2gを入れ、金属製のフタ24をする。この時の測定容器22全体の質量を秤り $W_1$ (g)とする。次に吸引機(測定容器22と接する部分は少なくとも絶縁体)において、吸引口27から吸引し風量調節弁26を調節して真空計25の圧力を $2450 \text{ Pa}$ ( $250 \text{ mmHg}$ )とする。この状態で一分間吸引を行ないトナーを吸引除去する。この時の電位計29の電位をV



(ボルト)とする。ここで28はコンデンサーであり容量をC ( $\mu$ F)とする。また吸引後の測定機全体の質量を秤り $W_2$  (g)とする。このトナーの摩擦帯電量 ( $mC/k g$ )は、下式の如く計算される。

【0038】

摩擦帯電量 ( $mC/k g$ ) =  $CV / (W_1 - W_2)$

【0039】また、本発明にかかわるトナーに用いられる結着樹脂としてはGPC分子量分布において、低分子量のピークが3000~15000の範囲にあることが、粉碎法で生成したトナーの形状を熱機械的衝撃力でコントロールする上で好ましい。低分子量のピークが15000を超えると、形状係数SF-1, SF-2を本発明の範囲に制御しにくく、転写効率の向上が十分ではない。また、3000未満では、表面処理時に融着を生じやすい。分子量は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定される。具体的なGPCの測定方法としては、予めトナーをソックスレー抽出器を用いTHF (テトラヒドロフラン) 溶剤で20時間抽出を行ったサンプルを用い、カラム構成は昭和電工製A-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定し得る。

【0040】また、重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) の比率 ( $M_w/M_n$ ) は、2~100を示す樹脂が本発明には好ましい。

【0041】また、トナーのガラス転移点  $T_g$  は定着性、保存性の観点から50℃~75℃ (さらに好ましくは、52℃~70℃) が好ましい。

【0042】本発明に係わるトナーのガラス転移点  $T_g$  の測定にはたとえば、パーキンエルマー社製のDSC-7のような高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定を行う。測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。本発明においては、資料を1回昇温させ前履歴をとった後、急冷し、再度温度速度10℃/min、温度0~200℃の範囲で昇温させたときに測定されるDSC曲線を用いる。

【0043】本発明に使用される結着樹脂の種類としては、例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体等のスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノー

ル樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニール、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂等が使用できる。また、架橋されたスチレン系樹脂も好ましい結着樹脂である。

【0044】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチル、等のような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；例えば、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル等のようなビニルエステル類、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン等のようなエチレン系オレフィン類；例えば、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のようなビニルケトン類；例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のようなビニルエーテル類；等のビニル単量体が単独もしくは組み合わせて用いられる。ここで架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等のような芳香族ジビニル化合物；例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート等のような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として使用できる。

【0045】また、圧力定着用に供されるトナー用の結着樹脂としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、高級脂肪酸、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂が挙げられる。これらは単独又は混合して用いることが好ましい。

【0046】また、定着時の定着部材からの離型性の向上、定着性の向上の点から次のようなワックス類をトナー中に含有させることも好ましい。パラフィンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、フィッシュアトロプシュワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナ



バワックス及びその誘導体などで、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合体、グラフト変性物を含む。

【0047】その他、アルコール、脂肪酸、酸アミド、エステル、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックス、鉱物系ワックス、ペトロラクタム等も利用できる。

【0048】本発明の磁性トナーには荷電制御剤をトナー粒子に配合（内添）、又はトナー粒子と混合（外添）して用いることが好ましい。荷電制御剤によって、現像システムに応じた最適の荷電量コントロールが可能となり、特に本発明では粒度分布と荷電量とのバランスを更に安定したものとするのが可能である。トナーを負荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0049】例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属錯体がある。他には、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類等がある。

【0050】また正荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0051】ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシー-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、燐タングステン酸、燐モリブデン酸、燐タングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物等）、高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイド等のジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレート等のジオルガノスズボレート類；これらを単独あるいは2種類以上組み合わせて用いることができる。

【0052】上述した荷電制御剤は微粒子状として用いることが好ましく、この場合これらの荷電制御剤の個数平均粒径は4  $\mu\text{m}$ 以下さらには3  $\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。これらの荷電制御剤をトナーに内添する場合は結着樹脂100質量部に対して0.1~20質量部、特に0.2~10質量部使用することが好ましい。

【0053】本発明に用いられる着色剤は、黒色着色剤としてカーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー/マゼンタ/シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

【0054】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合

物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、168、174、176、180、181、191等が好適に用いられる。

【0055】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48；2、48；3、48；4、57；1、81；1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が特に好ましい。

【0056】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. I. ピグメントブルー1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66等が特に好適に利用できる。

【0057】これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明の着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、樹脂100質量部に対し1~20質量部添加して用いられる。

【0058】黒色着色剤として磁性体を用いた場合には、他の着色剤と異なり、樹脂100質量部に対し30~200質量部添加して用いられる。

【0059】磁性体としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、珪素などの元素を含む金属酸化物などがある。中でも四三酸化鉄、 $\gamma$ -酸化鉄等、酸化鉄を主成分とするものが好ましい。また、トナー帯電性コントロールの観点から珪素元素またはアルミニウム元素等、他の金属元素を含有していてもよい。これら磁性粒子は、窒素吸着法によるBET比表面積が好ましく2~3  $\text{m}^2/\text{g}$ 、特に3~28  $\text{m}^2/\text{g}$ 、更にモース硬度が5~7の磁性粉が好ましい。

【0060】磁性体の形状としては、8面体、6面体、球体、針状、鱗片状などがあるが、8面体、6面体、球体、不定型等の異方性の少ないものが画像濃度を高める上で好ましい。磁性体の平均粒径としては0.05~1.0  $\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは0.1~0.6  $\mu\text{m}$ 、さらには、0.1~0.4  $\mu\text{m}$ が好ましい。

【0061】磁性体量は結着樹脂100質量部に対し3

0～200質量部、好ましくは40～200質量部、さらには50～150質量部が好ましい。30質量部未満ではトナー搬送に磁気力を用いる現像器においては、搬送性が不十分で現像剤担持体上の現像剤層にむらが生じ画像むらとなる傾向であり、さらに現像剤トリボの上昇に起因する画像濃度の低下が生じ易い傾向であった。一方、200質量部を超えると定着性に問題が生ずる傾向であった。

【0062】また本発明のトナーに含有される無機微粉体としては公知のものが用いられるが、帯電安定性、現像性、流動性、保存性向上のため、シリカ、アルミナ、チタニアあるいはその複酸化物の中から選ばれることが好ましい。さらには、シリカであることがより好ましい。例えば、かかるシリカは硅素ハロゲン化物やアルコキシドの蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ及びアルコキシド、水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能であるが、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 等の製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物を硅素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能でありそれらも包含する。

【0063】本発明に用いられる無機微粉体はBET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に $50\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のものが良好な結果を与え、トナー100質量部に対してシリカ微粉末0.1～8質量部、好ましくは0.5～5質量部、さらに好ましくは1.0を超えて3.0質量部まで使用するのが特に良い。

【0064】また、本発明に用いられる無機微粉体は、一次粒径が $30\text{ nm}$ 以下であることが好ましい。

【0065】また、本発明に用いられる無機微粉体は、必要に応じ、疎水化、帯電性制御等の目的でシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他有機硅素化合物、有機チタン化合物等の処理剤で、あるいは、種々の処理剤で併用して処理されていることも可能であり好ましい。

【0066】高い帯電量を維持し、低消費量及び高転写率を達成するためには、無機微粉体は少なくともシリコンオイルで処理されることがさらに好ましい。

【0067】また、本発明においては、転写性および/またはクリーニング性向上のために、前記無機微粉体に加えて、さらに一次粒径が $30\text{ nm}$ を超える（好ましくは比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満）、より好ましくは、 $50\text{ nm}$ 以上（好ましくは比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 未満）

の無機又は有機の球状に近い微粒子をさらに添加することも好ましい形態の一つである。例えば球状シリカ粒子、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子、球状樹脂粒子等が好ましく用いられる。

【0068】本発明のトナーにおいては、実質的な悪影響を与えない範囲内で更に他の添加剤、例えばテフロン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末；酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末などの研磨剤；例えば酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末などの流動性付与剤；ケーキング防止剤、あるいは例えばカーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸化スズ粉末等の導電性付与剤、また、逆極性の有機微粒子及び無機微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0069】本発明に係るトナーを作製するには、公知の方法が用いられるが、例えば、結着樹脂、ワックス、金属塩ないしは金属錯体、着色剤としての顔料、染料、又は磁性体、必要に応じて荷電制御剤、その他の添加剤等をヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合器により十分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融混練して樹脂類を互いに相溶せしめた中に金属化合物、顔料、染料、磁性体を分散又は溶解せしめ、冷却固化後、粉碎、分級を行なって本発明に係るトナーを得ることが出来る。分級工程においては生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。

【0070】表面処理としては、粉碎法トナー粒子を水中に分散させ加熱する湯浴法、熱気流中を通過させる熱処理法、機械的エネルギーを付与して処理する機械的衝撃法などが挙げられるが、本発明においては、機械的衝撃法において処理温度をトナー粒子のガラス転移点 $T_g$ 付近の温度（ $T_g \pm 10^\circ\text{C}$ ）を加える熱機械的衝撃が、凝集防止、生産性の観点から好ましい。さらに好ましくは、トナーのガラス転移点 $T_g \pm 5^\circ\text{C}$ の範囲の温度で行うことが、表面の $10\text{ nm}$ 以上の半径の細孔を減じ、無機微粉体を有効に働かせ、転写効率を向上させるのに特に有効である。

【0071】また、本発明に係わるトナーは特公昭56-13945号公報等に記載のディスク又は多流体ノズルを用い熔融混合物を空気中に霧化し球状トナーを得る方法や、特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報に述べられている懸濁重合方法を用いて直接トナーを生成する方法や、単量体には可溶で得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナーを生成する分散重合方法又は水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナーを生成するソープフリー重合方法に代表される乳化重合方法等を用いトナーを製造することが可能である。

【0072】また、本発明は、像担持体表面が高分子結着剤を主体として構成される場合に有効である。例え



ば、セレン、アモルファスシリコンなどの無機像担持体の上に樹脂を主体とした、保護膜を設ける場合、又は機能分離型有機像担持体の電荷輸送層として、電荷輸送材と樹脂からなる表面層をもつ場合、さらにその上に上記のような保護層を設ける場合等がある。このような表面層に離型性を付与する手段としては、①膜を構成する樹脂自体に表面エネルギーの低いものを用いる、②撥水、親油性を付与するような添加剤を加える、③高い離型性を有する材料を粉体状にして分散する、などが挙げられる。①の例としては、樹脂の構造中にフッ素含有基、シリコン含有基等を導入することにより達成する。②としては、界面活性剤等を添加剤とすればよい。③としては、フッ素原子を含む化合物、すなわちポリ4フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化カーボン等の粉体が挙げられる。この中でも特にポリ4フッ化エチレンが好適である。本発明においては、③の含フッ素樹脂などの離型性粉体の最表面層への分散が特に好適である。

【0073】これらの手段によって像担持体表面の水に対する接触角を85度以上（好ましくは90度以上）とすることができる。85度未満では耐久によるトナーおよびトナー担持体の劣化が生じやすい。

【0074】これらの粉体を表面に含有させるためには、バインダー樹脂中に該粉体を分散させた層を像担持体最表面に設けるか、あるいは、元々樹脂を主体として構成されている有機像担持体であれば、新たに表面層を設けなくても、最上層に該粉体を分散させれば良い。

【0075】該粉体の表面層への添加量は、表面層総質量に対して、1～60質量%、さらには、2～50質量%が好ましい。1質量%より少ないとトナー及びトナー担持体の耐久性改善の効果が不十分であり、60質量%を超えると膜の強度が低下したり、像担持体への入射光量が著しく低下したりするため、好ましくない。

【0076】本発明は、帯電手段が帯電部材を像担持体に当接させる直接帯電法の場合に特に効果的である。帯電手段が像担持体に接することのないコロナ放電等と比べて、像担持体表面に対する負荷が大きいので像担持体寿命という点で改善効果が顕著であり、好ましい適用形態の一つである。

【0077】本発明に用いられる像担持体の好ましい態様のひとつを以下に説明する。

【0078】導電性基体としては、アルミニウム、ステンレス等の金属、アルミニウム合金、酸化インジウム-酸化錫合金等による被膜層を有するプラスチック、導電性粒子を含浸させた紙、プラスチック、導電性ポリマーを有するプラスチック等の円筒状シリンダー及びフィルムが用いられる。

【0079】これら導電性基体上には、感光層の接着性向上、塗工性改良、基体の保護、基体上の欠陥の被覆、基体からの電荷注入性改良、感光層の電氣的破壊に対する保護等を目的として下引き層を設けても良い。下引き

層は、ポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルイミダゾール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリビニルブチラール、フェノール樹脂、カゼイン、ポリアミド、共重合ナイロン、ニカワ、ゼラチン、ポリウレタン、酸化アルミニウム等の材料によって形成される。その膜厚は通常0.1～10μm、好ましくは0.1～3μm程度である。

【0080】電荷発生層は、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、インジゴ系顔料、ペリレン系顔料、多環キノン系顔料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩類、チオピリリウム塩類、トリフェニルメタン系色素、セレン、非晶質シリコン等の無機物質などの電荷発生物質を適当な結着剤に分散し塗工あるいは蒸着等により形成される。結着剤としては、広範囲な結着性樹脂から選択でき、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂等が挙げられる。電荷発生層中に含有される結着剤の量は80質量%以下、好ましくは0～40質量%に選ぶ。また、電荷発生層の膜厚は5μm以下、特に0.05～2μmが好ましい。

【0081】電荷輸送層は、電界の存在下で電荷発生層から電荷キャリアを受け取り、これを輸送する機能を有している。電荷輸送層は電荷輸送物質を必要に応じて結着樹脂と共に溶剤中に溶解し、塗工することによって形成され、その膜厚は一般的には5～40μmである。電荷輸送物質としては、主鎖または側鎖にビフェニレン、アントラセン、ピレン、フェナントレンなどの構造を有する多環芳香族化合物、インドール、カルバゾール、オキサジアゾール、ピラゾリンなどの含窒素環式化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、セレン、セレンテルル、非晶質シリコン、硫化カドニウム等が挙げられる。

【0082】また、これら電荷輸送物質を分散させる結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂等の樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン等の有機光導電性ポリマー等が挙げられる。

【0083】また、表面層として、保護層を設けてもよい。保護層の樹脂としては、ポリエステル、ポリカーボネート、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、あるいはこれらの樹脂の硬化剤等が単独あるいは2種以上組み合わせられて用いられる。

【0084】また、保護層の樹脂中に導電性微粒子を分散してもよい。導電性微粒子の例としては、金属、金属酸化物等が挙げられ、好ましくは、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化

10

20

30

40

50



ビスマス、酸化スズ被膜酸化チタン、スズ被膜酸化インジウム、アンチモン被膜酸化スズ、酸化ジルコニウム等の超微粒子がある。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いても良い。一般的に保護層に粒子を分散させる場合、分散粒子による入射光の散乱を防ぐために入射光の波長よりも粒子の粒径の方が小さいことが必要であり、本発明における保護層に分散される導電性、絶縁性粒子の粒径としては $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、保護層中での含有量は、保護層総質量に対して2～90質量%が好ましく、5～80質量%がより好ましい。保護層の膜厚は、 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ が好ましく、 $1\sim 7\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0085】表面層の塗工は、樹脂分散液をスプレーコーティング、ビームコーティングあるいは浸透コーティングすることによって行うことができる。

【0086】以下、本発明の画像形成方法に適用可能な接触転写工程について具体的に説明する。

【0087】接触転写工程とは、静電荷像担持体と転写材を介して転写手段を当接しながら現像画像を転写材に静電転写するのであるが、転写手段の当接圧力としては線圧 $2.9\text{N/m}$  ( $3\text{g/cm}$ ) 以上であることが好ましく、より好ましくは $19.6\text{N/m}$  ( $20\text{g/cm}$ ) 以上である。当接圧力としての線圧が $2.9\text{N/m}$  ( $3\text{g/cm}$ ) 未満であると、転写材の搬送ずれや転写不良の発生が起りやすくなるため好ましくない。

【0088】また、接触転写工程における転写手段としては、転写ローラーあるいは転写ベルトを有する装置が使用される。転写ローラーは少なくとも芯金と導電性弾性層からなり、導電性弾性層はカーボン等の導電材を分散させたウレタンやEPDM等の、体積抵抗 $10^6\sim 10^{10}\Omega\text{cm}$ 程度の弾性体で作られている。

【0089】本発明は、潜像担持体（感光体）の表面が有機化合物である様な画像形成装置において特に有効に用いられる。即ち、有機化合物が感光体の表面層を形成している場合には、無機材料を用いた他の感光体よりもトナー粒子に含まれる結着樹脂との接着性に優れ、転写性がより低下する傾向にあるためである。

【0090】また、本発明に係る感光体の表面物質としては、たとえばシリコン樹脂、塩化ビニリデン、エチレン-塩化ビニル、スチレン-アクリロニトリル、スチレン-メチルメタクリレート、スチレン、ポリエチレンテレフタレートおよびポリカーボネート等が挙げられるが、これらに限定されることなく他のモノマーあるいは前述の結着樹脂間での共重合体およびブレンド体等も使用することができる。

【0091】また、本発明は、直径が $50\text{mm}$ 以下の小径の感光体を有する画像形成装置に対し特に有効に用いられる。即ち、小径感光体の場合には、同一の線圧に対する曲率が大きく、当接部における圧力の集中が起りやすいためである。ベルト感光体でも同一の現象がある

と考えられるが、本発明は、転写部での曲率半径が $25\text{mm}$ 以下の画像形成装置に対しても有効である。

【0092】また、本発明のトナーは、トナー担持体上のトナーを規制する部材によってトナー担持体上のトナー層厚よりも像担持体とトナー担持体の最近接間隙が広くなるように設定して用いるが、トナー担持体上のトナーを規制する部材がトナーを介してトナー担持体に当接されている弾性部材によって規制することが、トナーを均一帯電させる観点から特に好ましい。

【0093】また、本発明に使用されるトナー担持体の表面粗さはJIS中心線平均粗さ(Ra)で $0.2\sim 3.5\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。

【0094】Raが $0.2\mu\text{m}$ 未満ではトナー担持体上の帯電量が高くなり、現像性が不十分となる。Raが $3.5\mu\text{m}$ を超えると、トナー担持体上のトナーコート層にむらが生じ、画像上で濃度むらとなる。さらに好ましくは、 $0.5\sim 3.0\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。

【0095】さらに本発明のトナーは高い帯電能力を有するために現像に際しては、トナーの総帯電量をコントロールすることが望ましく、本発明に係わるトナー担持体の表面は導電性微粒子及び/又は滑剤を分散した樹脂層で被覆されていることが好ましい。

【0096】トナー担持体表面を被覆する樹脂層に含有される導電性微粒子としては、カーボンブラック、グラファイト、導電性酸化亜鉛等の導電性金属酸化物及び金属複酸化物などが単独もしくは2つ以上好ましく用いられる。また、該導電性微粒子が分散される樹脂としては、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂など公知の樹脂が用いられる。特に熱硬化性もしくは、光硬化性の樹脂が好ましい。

【0097】本発明において一成分現像方法を用いる場合には、高画質を得るためにトナー担持体上にトナー担持体-潜像担持体の最近接距離(S-D間)よりも小さい層厚で、磁性トナーを塗布し、交番電界を印加して現像を行う現像工程で現像されることが好ましい。

【0098】また、本発明においてはオゾンが発生しないように帯電部材及び転写部材が感光体に当接されていることが環境保全上好ましい。

【0099】帯電ローラーを用いたときの好ましいプロセス条件としては、ローラーの当接圧が $5\sim 500\text{g/cm}$ で、直流電圧に交流電圧を重ねたものを用いたときには、交流電圧= $0.5\sim 5\text{kVpp}$ 、交流周波数= $50\sim 5\text{kHz}$ 、直流電圧= $\pm 0.2\sim \pm 5\text{kV}$ である。

【0100】その他の帯電手段としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。こ

これらの接触帯電手段は、高電圧が不要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

【0101】接触帯電手段としての帯電ローラー及び帯電ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜を設けてもよい。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PVDC（ポリ塩化ビニリデン）、フッ素アクリル樹脂などが適用可能である。

【0102】次に、本発明の画像形成方法を図に沿って具体的に説明する。

【0103】図1において、100は感光ドラムで、その周囲に一次帯電ローラー117、現像器140、転写帯電ローラー114、クリーナ116、レジストローラー124等が設けられている。そして感光ドラム100は一次帯電ローラー117によって $-700\text{V}$ に帯電される（印加電圧は交流電圧 $-2.0\text{kVpp}$ 、直流電圧 $-700\text{Vdc}$ ）。そして、レーザー発生装置121によりレーザー光123を感光ドラム100に照射することによって露光される。感光ドラム100上の静電潜像は現像器140によって一成分磁性トナーで現像され、転写材を介して感光ドラムに当接された転写ローラー114により転写材上へ転写される。トナー画像をのせた転写材は搬送ベルト125等により定着器126へ運ばれ転写材上に定着される。また、静電潜像担持体上に一部残されたトナーはクリーニング手段116によりクリーニングされる。

【0104】現像器140は図2に示すように感光ドラ\*  
(トナー製造例1)

- ・磁性体（平均粒径 $0.22\mu\text{m}$ ） 100部
- ・スチレン-アクリル酸ブチル-マレイン酸ブチルハーフエステル共重合体  
(低分子量側ピーク：約 $5000$ ，ガラス転移点 $T_g$ ： $58^\circ\text{C}$ ) 100部
- ・モノアゾ染料の鉄錯体（負帯電性制御剤） 2部
- ・低分子量ポリオレフィン（離型剤） 2部

【0107】上記材料をブレンダーにて混合し、 $130^\circ\text{C}$ に加熱した二軸エクストルuderで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎物をコアンダ効果を用いた多分割分級機にて厳密に分級して磁性トナー粒子を得た。該磁性トナー粒子を熱機械的衝撃力（処理温度 $60^\circ\text{C}$ ）により表面処理し、得られた磁性トナー粒子に対し $1.8$ 質量%のシリコンオイルとヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された一次粒径 $12\text{nm}$ の乾式シリカ（処理後のBET比表面積 $120\text{m}^2/\text{g}$ ）と $0.5$ 質量%の球状シリカ（BET比表面積 $20\text{m}^2/\text{g}$ ，一次粒径 $0.1\mu\text{m}$ ）を添加し、混合機にて混合し磁性トナーAを得た。

【0108】得られた磁性トナーの重量平均粒径は $6.0\mu\text{m}$ 。  
(トナー製造例3)

- ・磁性体（平均粒径 $0.22\mu\text{m}$ ）

\*ム100に近接してアルミニウム、ステンレス等非磁性金属で作られた円筒状のトナー担持体102（以下現像スリーブと称す）が配設され、感光ドラム100と現像スリーブ102との間隙は図示されないスリーブ/ドラム間隙保持部材等により約 $300\mu\text{m}$ に維持されている。また、現像器内には攪拌棒141が配設されている。現像スリーブ内にはマグネットローラー104が現像スリーブ102と同心的に固定、配設されている。但し、現像スリーブ102は回転可能である。マグネットローラー104には図示の如く複数の磁極が具備されており、 $S_1$ は現像、 $N_1$ はトナーコート量規制、 $S_2$ はトナーの取り込み/搬送、 $N_2$ はトナーの吹き出し防止に影響している。現像スリーブ102に付着して搬送される磁性トナー量を規制する部材として、弾性ブレード103が配設され弾性ブレード103の現像スリーブ102に対する当接圧により現像領域に搬送されるトナー量が制御される。現像領域では、感光ドラム100と現像スリーブ102との間に直流及び交流現像バイアスが印加され、現像スリーブ上トナーは静電潜像に応じて感光ドラム100上に飛翔し可視像となる。

【0105】

【実施例】以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。尚、以下の配合における部数は全て質量部である。

【0106】

※ $5\mu\text{m}$ 、個数平均粒径は $5.3\mu\text{m}$ 、SF-1は141、SF-2は125、BET比表面積は $5.3\text{m}^2/\text{cm}^3$ であった。また、トナー粒子のBET比表面積は $1.7\text{m}^2/\text{cm}^3$ であった。得られた磁性トナーの物性を表1に示す。本発明においては粒径はコールターカウンターマルチサイザー（コールター社製）を用いて測定した。

【0109】（トナー製造例2）トナー製造例1において得られた磁性トナー粒子に対し $1.3$ 質量%のヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された一次粒径 $12\text{nm}$ の乾式シリカ（BET比表面積 $160\text{m}^2/\text{g}$ ）を添加し、混合機にて混合し磁性トナーBを得た。得られた磁性トナーの物性を表1に示す。

【0110】

23

24

- ・スチレン-アクリル酸ブチル-マレイン酸ブチルハーフエステル共重合体  
(低分子量側ピーク：約 1 0 0 0 0, ガラス転移点  $T_g$  : 6 2 °C)

1 0 0 部

- ・モノアゾ染料の鉄錯体 (負帯電性制御剤)
- ・低分子量ポリオレフィン (離型剤)

2 部

2 部

【0 1 1 1】上記材料を用いること、トナー粒子の熱機械的衝撃による処理温度を 6 4 °C とすること、及び無機微粉体としてシリコンオイルで疎水化された一次粒径 8 nm の乾式シリカ (BET 比表面積 1 0 0 m<sup>2</sup>/g) を 1. 8 質量% 用いること以外はトナー製造例 1 と同様にして、重量平均粒径 7. 0  $\mu$ m の磁性トナー C を得た。得られた磁性トナーの物性を表 1 に示す。

【0 1 1 2】(トナー製造例 4) 無機微粉体として 1. 8 質量% のシリコンオイルとヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された一次粒径 1 2 nm の乾式シリカ (BET 比表面積 1 2 0 m<sup>2</sup>/g) と 0. 5 質量% の球状シリカ (BET 比表面積 5 m<sup>2</sup>/g、一次粒径 1  $\mu$ m) を添加する以外はトナー製造例 1 と同様にして、磁性トナ \*

(トナー製造例 8)

- ・磁性体 (平均粒径 0. 2 4  $\mu$ m)

- ・ポリエステル樹脂

(低分子量側ピーク：約 7 0 0 0, ガラス転移点  $T_g$  : 6 3 °C)

1 0 0 部

- ・モノアゾ染料のクロム錯体 (負帯電性制御剤)
- ・低分子量ポリオレフィン (離型剤)

2 部

2 部

【0 1 1 6】上記材料を用いること、及びトナー粒子の熱機械的衝撃による処理温度を 6 4 °C とすること以外はトナー製造例 1 と同様にして、重量平均粒径 6. 7  $\mu$ m ※ (トナー製造例 9)

- ・磁性体 (平均粒径 0. 2 2  $\mu$ m)

- ・スチレン-アクリル酸ブチル共重合体

(低分子量側ピーク：約 1 8 0 0 0, ガラス転移点  $T_g$  : 7 1 °C)

1 0 0 部

- ・モノアゾ染料の鉄錯体 (負帯電性制御剤)
- ・低分子量ポリオレフィン (離型剤)

2 部

2 部

【0 1 1 8】上記材料をブレンダーにて混合し、1 3 0 °C に加熱した二軸エクストルーダーで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎物をコアンダ効果を用いた多分割分級機にて厳密に分級して磁性トナー粒子を得た。得られた磁性トナー粒子に対し 0. 4 質量% のヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された一次粒径 約 1 6 nm の乾式シリカ (処理後の BET 比表面積 1 0 ★

(トナー製造例 1 1)

ポリエステル樹脂

(低分子量側ピーク：6 0 0 0, ガラス転移点  $T_g$  : 5 5 °C)

カーボンブラック

サリチル酸金属化合物

1 0 0 部

7 部

2 部

【0 1 2 1】上記組成物をエクストルーダーを用い十分熔融混練後、冷却した混練物を機械的に粗粉碎し、粗碎

\* -D を得た。得られた磁性トナーの物性を表 1 に示す。

【0 1 1 3】(トナー製造例 5, 6) 無機微粉体としてシリコンオイルで疎水化された一次粒径 約 2 0 nm の酸化チタン微粒子 (BET 比表面積 1 0 0 m<sup>2</sup>/g)、一次粒径 約 2 0 nm のアルミナ微粒子 (BET 比表面積 9 0 m<sup>2</sup>/g) をそれぞれ 1. 5 質量% 用いる以外はトナー製造例 1 と同様にして、磁性トナー E, F を得た。得られた磁性トナーの物性を表 1 に示す。

【0 1 1 4】(トナー製造例 7) トナー製造例 1 において熱機械的衝撃による表面処理を行わなかった以外は同様にして磁性トナー G を得た。得られた磁性トナーの物性を表 1 に示す。

【0 1 1 5】

1 1 0 部

※ の磁性トナー H を得た。得られた磁性トナーの物性を表 1 に示す。

【0 1 1 7】

6 0 部

★ 0 m<sup>2</sup>/g) を添加し、混合機にて混合し磁性トナー I を得た。得られた磁性トナー I の重量平均粒径は 1 2  $\mu$ m であつた。得られた磁性トナーの物性を表 1 に示す。

【0 1 1 9】(トナー製造例 1 0) 無機微粉体をトナー粒子に添加しない以外はトナー製造例 1 と同様にして、磁性トナー J を得た。得られた磁性トナーの物性を表 1 に示す。

【0 1 2 0】

物をジェット流を用い衝突板に衝突させて微粉碎し、更にコアンダ効果を用いた気流分級機で微粉碎物を分級



し、重量平均径が7.9  $\mu\text{m}$ であり、SF-1が170、SF-2が157の粉砕法の黒トナー粒子を得た。得られた黒トナー粒子にイソブチルトリメトキシシランで疎水化した一次粒径約20 nmの酸化チタン微粒子（BET比表面積100  $\text{m}^2/\text{g}$ ）を2質量%外添し流動性に優れた黒トナーKを得た。

【0122】上記トナーと平均粒径約50  $\mu\text{m}$ の樹脂コートフェライトキャリアをそれぞれ5：95で混合して二成分現像剤を調製した。得られたトナーの物性を表1に示す。

【0123】（トナー製造例12）トナー製造例11で得られたトナー粒子を熱機械的衝撃力（処理温度60℃）によって表面処理した後、イソブチルトリメトキシシランとシリコンオイルで疎水化した一次粒径約20 nmの酸化チタン微粒子（BET比表面積100  $\text{m}^2/\text{g}$ ）を2質量%外添し、黒トナーLを得た。

\*

	形状係数			トナー物性								トナー粒子物性	
	SP-1	SP-2	比B/A	体積比の BET比表面積 Sb( $\text{m}^2/\text{cm}^3$ )	重量平均 粒径D <sub>50</sub> ( $\mu\text{m}$ )	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	体積比の 理論比表面積 St( $\text{m}^2/\text{cm}^3$ )	Sb/St	トナーの ガラス転移点T <sub>g</sub> (℃)	トナーの 低分子量側 ピーク位置	トナーの単位体積 あたりの帯電量 (C/ $\text{cm}^3$ )	体積 比の BET 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{cm}^3$ )	60%平均 細孔半径 (nm)
トナーA	141	125	0.61	5.3	6.5	1.70	0.92	5.7	57	5000	60	1.70	2.1
トナーB	141	125	0.61	5.2	6.5	1.70	0.92	5.6	57	5000	48	1.70	2.1
トナーC	140	130	0.75	4.7	7.0	1.65	0.86	5.5	61	10000	58	1.55	2.5
トナーD	141	125	0.61	5.4	6.5	1.70	0.92	5.9	57	5000	62	1.70	2.1
トナーE	141	125	0.61	4.2	6.5	1.70	0.92	4.6	57	5000	37	1.70	2.1
トナーF	141	125	0.61	3.8	6.5	1.70	0.92	4.1	57	5000	34	1.70	2.1
トナーG	156	151	0.91	6.5	6.6	1.70	0.91	7.2	57	5000	47	2.45	4.2
トナーH	145	135	0.78	5.7	6.7	1.75	0.90	6.4	63	7000	65	1.90	3.0
トナーI	154	150	0.93	1.6	12.0	1.45	0.50	3.2	71	18000	50	1.10	4.5
トナーJ	141	125	0.61	1.7	6.5	1.70	0.92	1.8	57	5000	25	1.70	2.1
トナーK	170	157	0.81	4.2	7.9	1.05	0.76	5.5	54	6000	52	2.60	3.7
トナーL	160	139	0.65	3.7	7.8	1.05	0.77	4.8	54	6000	55	1.80	3.2
トナーM	141	125	0.61	5.5	6.5	1.70	0.92	6.0	57	5000	62	1.70	2.1

【0127】（感光体製造例1）感光体としては直径30 mmのAlシリンダーを基体とした。これに、図3に示すような構成の層を順次浸漬塗布により積層して、感光体を作製した。

【0128】（1）導電性被覆層：酸化錫及び酸化チタンの粉末をフェノール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚15  $\mu\text{m}$ 。

【0129】（2）下引き層：変性ナイロン及び共重合ナイロンを主体とする。膜厚0.6  $\mu\text{m}$ 。

【0130】（3）電荷発生層：長波長域に吸収を持つアゾ顔料をブチラール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚0.6  $\mu\text{m}$ 。

【0131】（4）電荷輸送層：ホール搬送性トリフェニルアミン化合物をポリカーボネート樹脂（オスワルド粘度法による分子量2万）に8：10の質量比で溶解したものを主体とし、さらにポリ4フッ化エチレン粉体（粒径0.2  $\mu\text{m}$ ）を総固形分に対して10質量%添加し、均一に分散した。膜厚25  $\mu\text{m}$ 。水に対する接触角は95度であった。

【0132】なお、接触角の測定は純水を用い、装置は協和界面科学（株）、接触角計CA-D S型を用いた。

【0133】（感光体製造例2）感光体製造例1でポリ4フッ化エチレン粉体を添加しないで同様に感光体を作製した。水に対する接触角は74度であった。

【0134】（感光体製造例3）感光体は、電荷発生層までは感光体製造例1に準じて作製した。電荷輸送層は、ホール搬送性トリフェニルアミン化合物をポリカーボネート樹脂に10：10の質量比で溶解したものをを用いた。膜厚20 $\mu$ m。さらにその上に保護層として、同じ材料を5：10の質量比で溶解した構成物にポリ4フッ化エチレン粉体（粒径0.2 $\mu$ m）を総固形分に対して30%添加し、均一に分散したものをを用い、電荷輸送層の上にスプレーコートした。膜厚5 $\mu$ m。水に対する接触角は102度であった。

#### 【0135】実施例1

画像形成装置として、概ね図1及び図2に示されるものをを用いた。

フェノール樹脂  
グラファイト（粒径約7 $\mu$ m）  
カーボンブラック

【0138】次いで、現像バイアスとして直流バイアス成分 $V_{dc} = -500$  V、重畳する交流バイアス成分 $V_{ac} = 1200$  V、 $f = 2000$  Hzを用いた。また、現像スリーブの周速は感光体周速（48mm/sec）に対して順方向（回転方向としては逆方向）に150%のスピード（72mm/sec）とした。

【0139】また、図7のような転写ローラー（導電性カーボンを分散したエチレン-プロピレンゴム製、導電性弾性層の体積抵抗値 $10^8 \Omega \text{cm}$ 、表面ゴム硬度24 $^\circ$ 、直径20mm、当接圧49N/m（50g/cm）を感光体周速（48mm/sec）に対して等速とし、転写バイアスとして+2000Vを印加し、トナーとして磁性トナーAを使用し、23 $^\circ\text{C}$ 、65%RH環境下で画出しを行なった。転写紙としては75g/m<sup>2</sup>の紙を使用した。

【0140】この時の感光体から転写材への転写効率は97%と高い転写効率を示し、文字やラインの転写中抜けもなく、画像上に飛び散りのない良好な画像が得られた。

【0141】なお、本発明において飛び散りの評価は、グラフィカルな画像の画質に関わる微細な細線での飛び散り評価であり、文字やラインにおける飛び散りよりもより飛び散りやすい100 $\mu$ m幅ラインでの飛び散り評価である。

【0142】また、転写性はベタ黒の感光体上の転写トナーをマイラーテープにより、テーピングしてはぎ取り、紙上に貼ったもののマクベス濃度から、テープのみを貼ったもののマクベス濃度を差し引いた数値で評価した。

【0143】さらに、連続で6000枚まで画出し、感光体削れ量を膜厚計で測定したところ、削れ量は0~1 $\mu$ mと非常に少なかった。

#### 【0144】実施例2

トナーとしてトナー製造例2のトナーBを用い、静電潜

\* 【0136】静電潜像担持体として感光体製造例3の有機感光体（OPC）ドラムを用い暗部電位 $V_d = -700$  V、明部電位 $V_l = -210$  Vとした。感光ドラムと現像スリーブとの間隙を300 $\mu$ mとし、トナー担持体として下記の構成の層厚約7 $\mu$ m、JIS中心線平均粗さ（Ra）0.8 $\mu$ mの樹脂層を、表面が鏡面である直径16 $\phi$ のアルミニウム円筒上に形成した現像スリーブを使用し、現像磁極95mT（950ガウス）、トナー規制部材として厚み1.0mm、自由長10mmのウレタンゴム製ブレードを14.7N/m（15g/cm）の線圧で当接させた。

#### 【0137】

100部  
90部  
10部

像担持体として感光体製造例1のOPCドラムを使用した以外は実施例1と同様の装置・条件で画出しを行った。

【0145】この時の感光体から転写材への転写効率は95%と高い転写効率を示し、文字やラインの転写中抜けもなく、画像上に飛び散りのない良好な画像が得られた。

#### 【0146】比較例1

トナーとしてトナー製造7のトナーGを使用する以外は、実施例2と同様の装置・条件で画出しを行った。その結果、感光体から転写材への転写効率は89%となり、トナーの利用効率が低かった。また、やや文字やラインの転写中抜けが目立つ画像であった。

#### 【0147】比較例2

トナーとしてトナー製造例9のトナーIを使用し、静電潜像担持体として感光体製造例2のOPCドラムを使用した以外は実施例1と同様の装置・条件で画出しを行った。その結果、感光体から転写材への転写効率は85%となり、実施例1に比べ転写効率悪く、やや文字やラインの転写中抜けが多く、飛び散りが非常に多い画像であった。

#### 【0148】比較例3

トナーとして磁性トナーAのかわりに磁性トナーJを使用する以外は比較例2と同様に行った。その結果、転写効率が70%未満と低く、また、ラインが細く、文字やラインの転写中抜けの多い、飛び散った貧弱な画像であった。

#### 【0149】実施例3~6

トナー担持体として下記の構成の層厚約7 $\mu$ m、JIS中心線平均粗さ（Ra）1.5 $\mu$ mの樹脂層を、表面をブラストした直径16 $\phi$ のステンレス円筒上に形成した現像スリーブを作製した。

#### 【0150】

29

- ・フェノール樹脂
- ・グラファイト（粒径約  $3\ \mu\text{m}$ ）
- ・カーボンブラック

【0151】この現像スリーブとトナーとしてトナー製造例3～6の磁性トナーC、D、E、Fを使用し、現像バイアスとして直流バイアス成分  $V_{dc} = -500\text{V}$ 、重畳する交流バイアス成分  $V_{pp} = 1100\text{V}$ 、 $f = 2000\text{Hz}$  とし、現像スリーブの周速  $V_t$  と感光体周速の比率  $V_t/V$  を2.0として順方向に回転させる以外は実施例1と同様の装置・条件で画出しを行った。その結果、磁性トナーC、Dでは実施例1と同様に転写効率のよい、文字やラインの転写中抜けもなく、画像上に飛び散りのない良好な画像が得られた。また、磁性トナーE、Fではやや濃度が薄く、転写効率も実施例1よりやや悪かったものの、実用上問題なく、ほぼ実施例1と同様に転写効率のよい、文字やラインの転写中抜けもなく、画像上に飛び散りのない良好な画像が得られた。

#### 【0152】実施例7

トナーとしてトナー製造例8の磁性トナーHを使用し、現像バイアスとして直流バイアス成分  $V_{dc} = -450\text{V}$ 、重畳する交流バイアス成分  $V_{pp} = 1300\text{V}$ 、 $f = 2000\text{Hz}$  とする以外は実施例1と同様の装置・条件で画出しを行ない、実施例1と同様に転写効率のよい、文字やラインの転写中抜けもなく、画像上に飛び散りのない良好な画像が得られた。

#### 【0153】実施例8

トナーとしてトナー製造例12のトナーLを用いて二成分磁気ブラシ現像を行った以外は実施例2と同様の装置・条件で画出しを行なった。その結果、実施例2と同様\*

$$3. \quad 0 \leq S_b / S_t \leq 7.0$$

を満足していること等を特徴とするトナー及び、静電潜像担持体上に該トナーを用いたトナー像を形成する現像工程と、該トナー像を、電圧が印加されている転写部材を転写材に接触させながら該転写材上へ転写する転写工程を有する電子写真装置を用いる画像形成方法を用いることで、高画像濃度・潜像再現性を保持しつつ、転写中抜け及び転写効率を向上することが可能となる。さらに、高品位で鮮鋭な画像が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に好適な画像形成装置の一例を示す概略図である。

【図2】一成分現像用現像器の一例を示す概略図である。

【図3】本発明に用いる感光体の構成の一例を示す概略図である。

【図4】本発明に用いるトナーの帯電量を測定する帯電量測定装置の概略図である。

30

- 100部
- 45部
- 5部

\*に、転写効率のよい、文字やラインの転写中抜けもなく、画像上に飛び散りのない良好な画像が得られた。

#### 【0154】比較例4

トナーとしてトナー製造例11のトナーKを用いた以外は、実施例8と同様の装置及び条件で画出しを行った。その結果、転写効率が89%と低下し、また、やや文字やラインの中抜けが目立つ画像であった。

#### 【0155】実施例9

トナーとして磁性トナーAのかわりにトナー製造例13の磁性トナーMを用いる以外は実施例1と同様の装置、条件で画出しを行った。この時の感光体から転写材への転写効率は96%と高い転写効率を示し、文字やラインの転写中抜けもなく、画像上に飛び散りのない良好な画像が得られた。

#### 【0156】

【発明の効果】本発明によれば、少なくとも結着樹脂中に着色剤が分散されたトナー粒子と無機微粉体を有するトナーであり、該トナーの画像解析装置で測定した形状係数  $SF-1$  の値が  $120 \leq SF-1 \leq 160$  であり、形状係数  $SF-2$  の値が  $115 \leq SF-2 \leq 140$  であり、比  $B/A$  の値が  $0.35 \sim 0.85$  であり、該トナーのBET法によって測定された単位体積あたりの比表面積  $S_b$  ( $\text{m}^2/\text{cm}^3$ ) と、トナーを真球と仮定した際の重量平均粒径から算出した単位体積あたりの比表面積  $S_t$  ( $\text{m}^2/\text{cm}^3$ ) の関係が下記条件

$$S_b \geq S_t \times 1.5 + 1.5$$

【図5】“転写中抜け”のない良好な画像(a)および“転写中抜け”が生じている不良な画像(b)を示す図である。

【図6】形状係数  $SF-1$ 、 $SF-2$  における、本発明の範囲を示す図である。

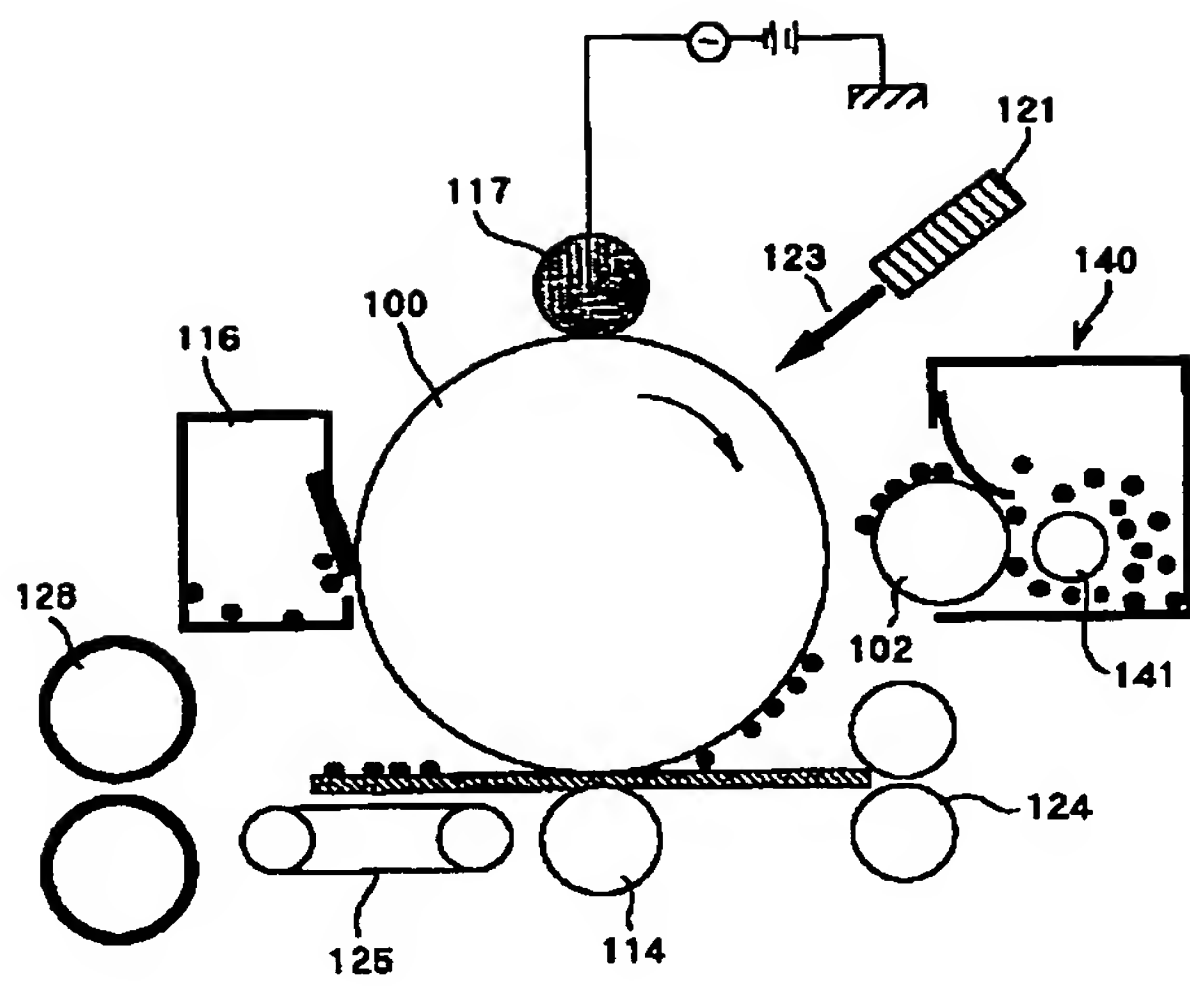
【図7】当接転写部材の一例を示す概略図である。

#### 【符号の説明】

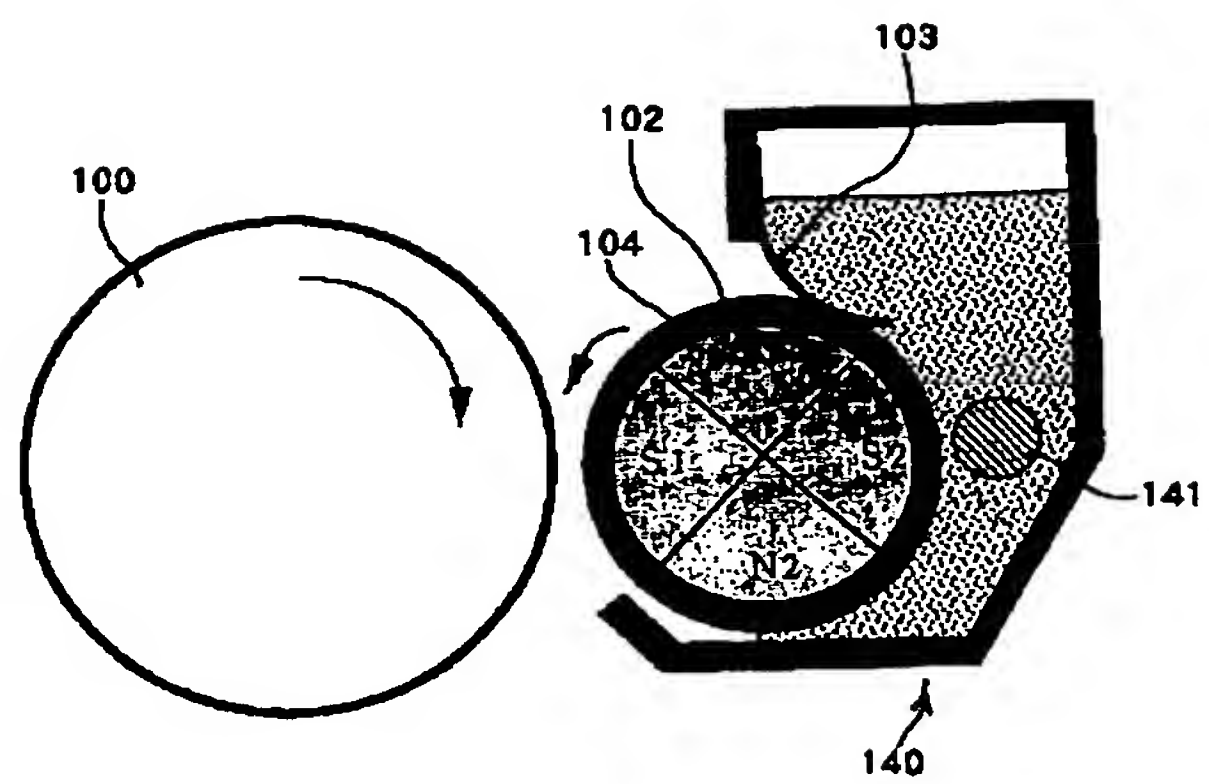
- 100 感光体（静電潜像担持体）
- 102 現像スリーブ（トナー担持体）
- 103 当接ブレード
- 104 マグネットローラー
- 114 転写帯電ローラー
- 116 クリーナー
- 117 一次帯電ローラー
- 140 現像器
- 141 攪拌棒



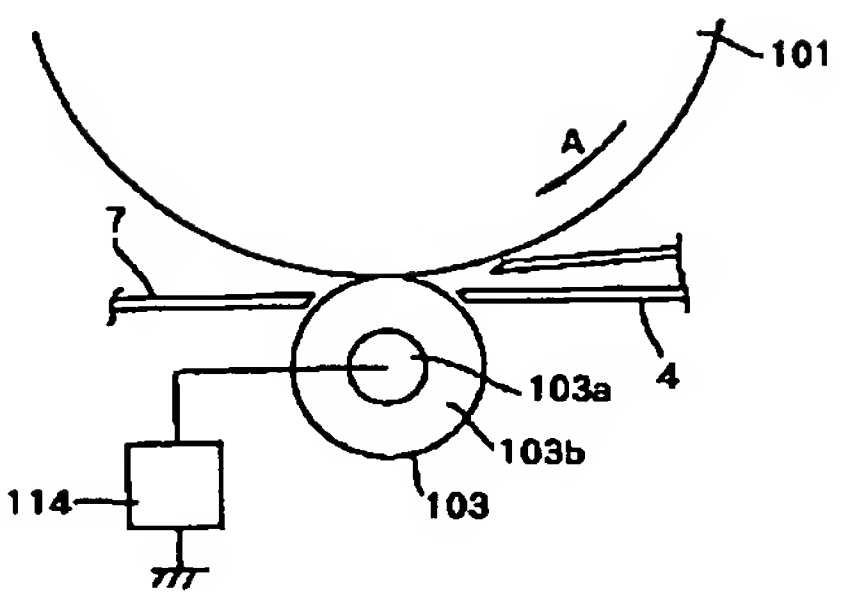
【図 1】



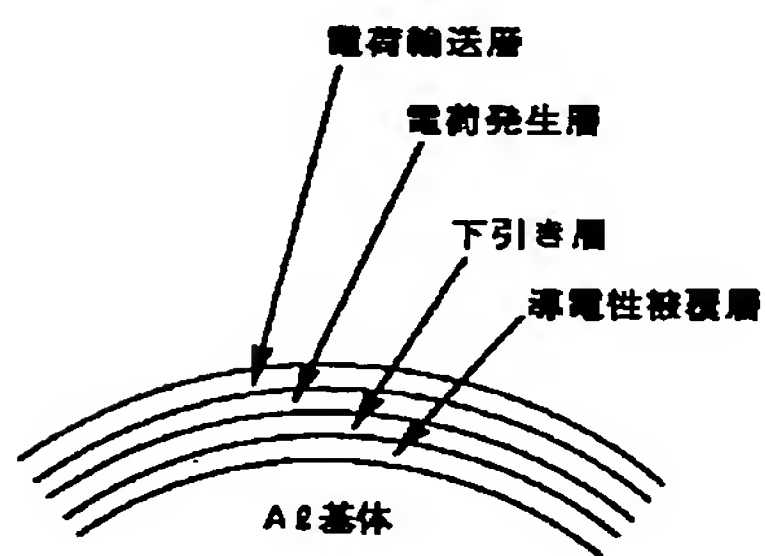
【図 2】



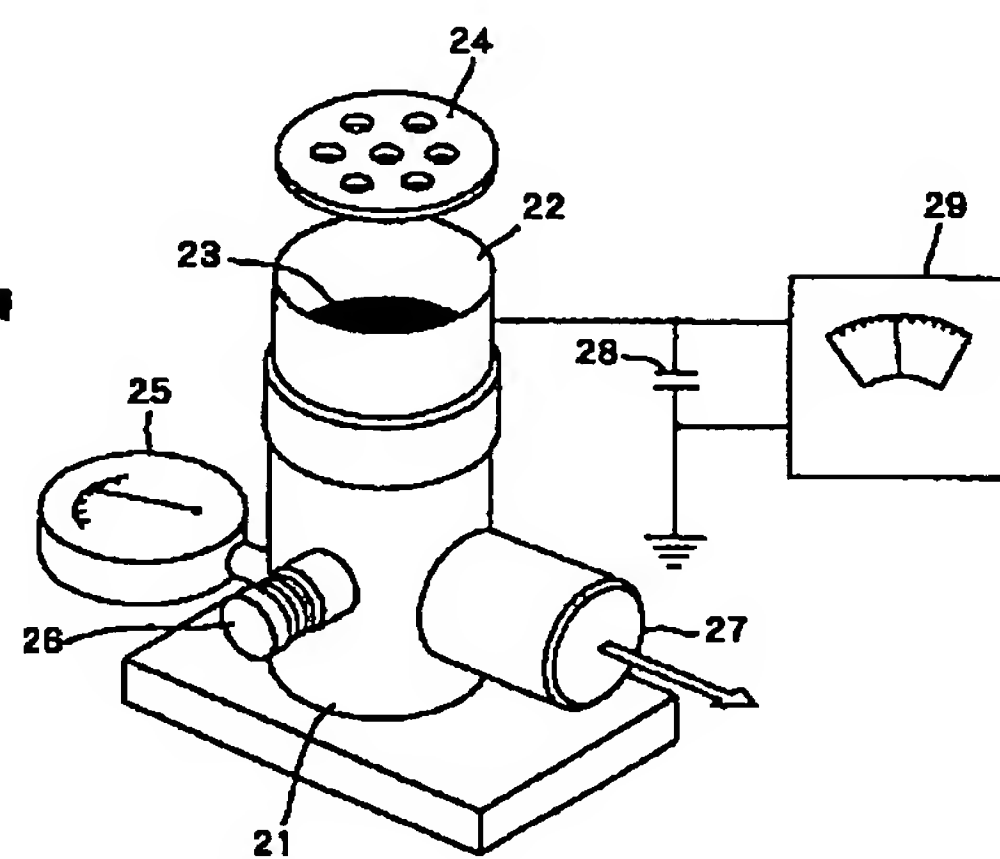
【図 7】



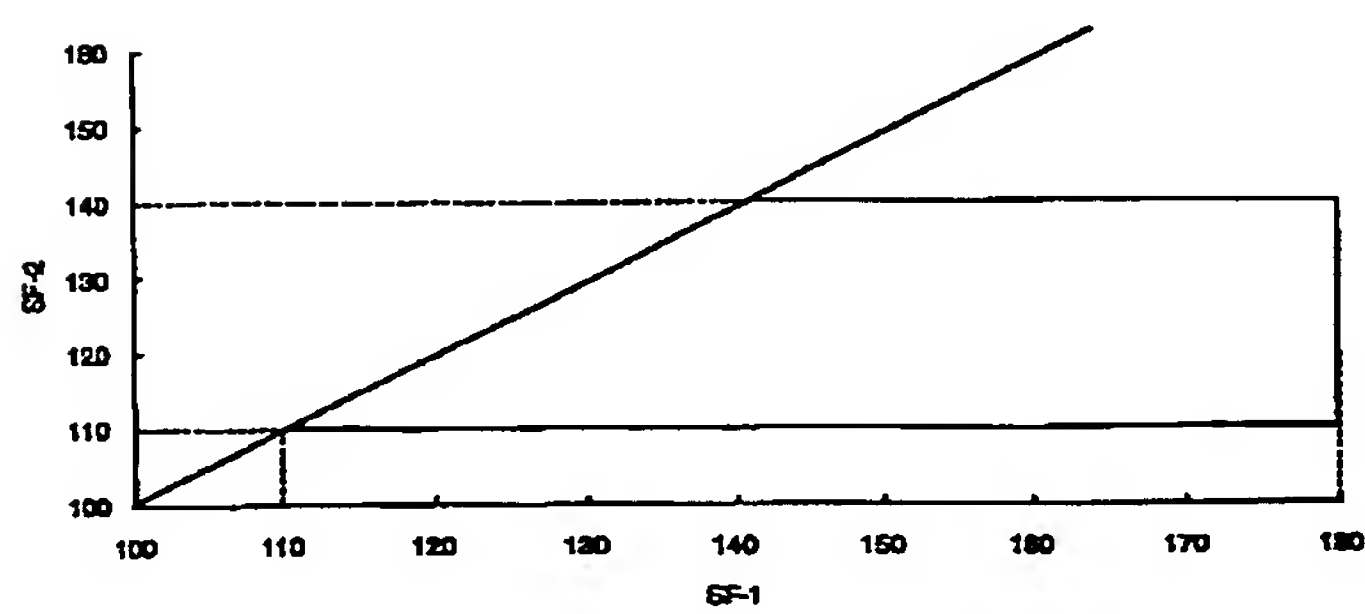
【図 3】



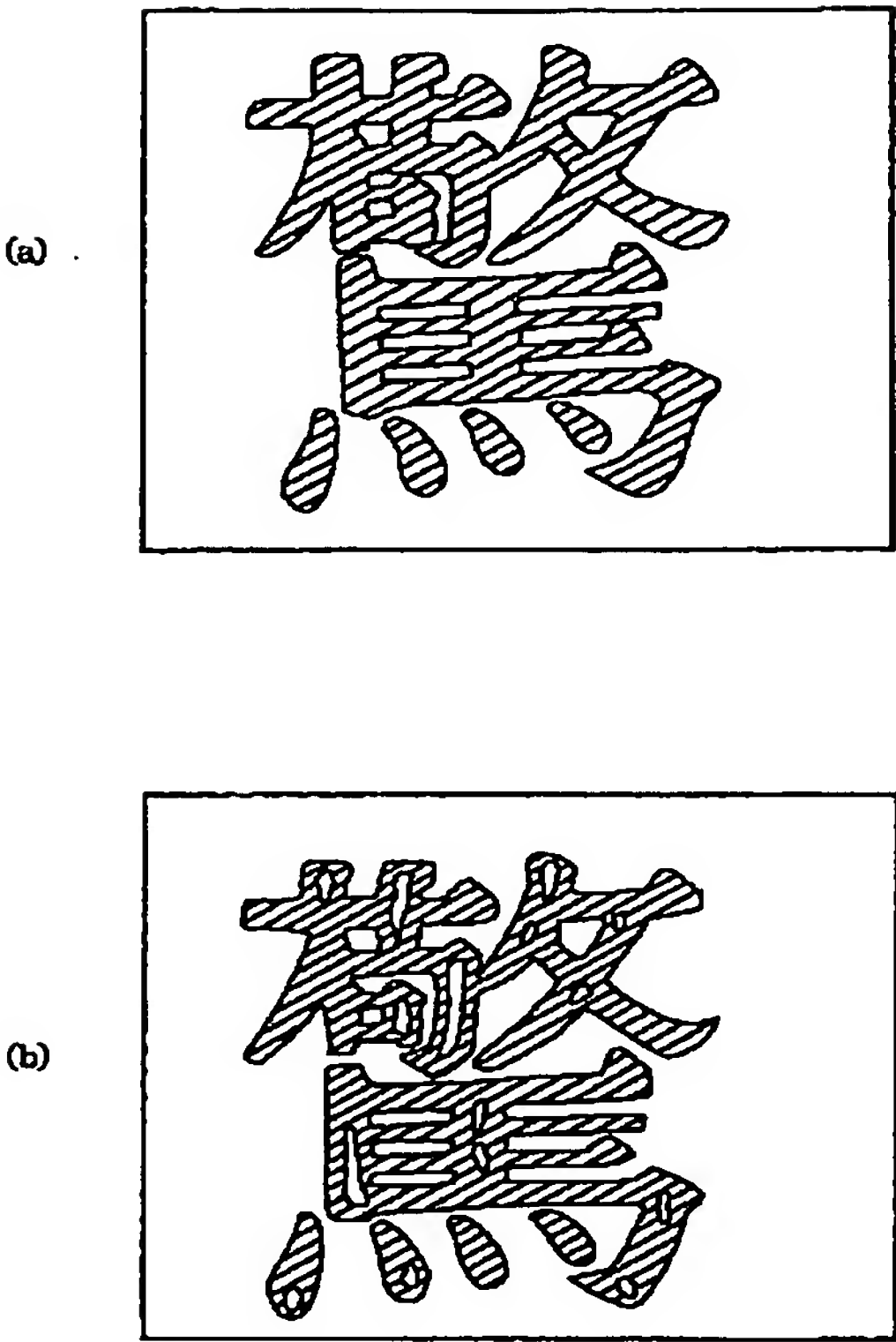
【図 4】



【図 6】



【図 5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>		識別記号	F I	
G 0 3 G	15/08	5 0 7	G 0 3 G	15/08 5 0 7 L
(72) 発明者	西尾 由紀		(56) 参考文献	特開 平 1 - 185654 ( J P , A )
	東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キ			特開 平 6 - 317928 ( J P , A )
	ヤノン株式会社内			特開 昭 61 - 273556 ( J P , A )
(72) 発明者	吉田 聡			特開 平 4 - 204749 ( J P , A )
	東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キ			特開 平 1 - 113764 ( J P , A )
	ヤノン株式会社内			特開 平 5 - 346680 ( J P , A )
				特開 平 6 - 194862 ( J P , A )
				特開 平 1 - 219758 ( J P , A )
				特開 平 3 - 177847 ( J P , A )
				特開 平 6 - 250413 ( J P , A )
				特開 平 6 - 167817 ( J P , A )

(58) 調査した分野 (Int. Cl.<sup>7</sup>, D B 名)

G03G 9/08 - 9/087